

10,609.470
10-01-2003

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009985567 **Image available**
WPI Acc No: 1994-253278/ **199431**
Related WPI Acc No: 2001-567506
XRAM Acc No: C94-115888
XRPX Acc No: N94-199651

**Forming deposition film onto long substrate by plasma CVD - by moving
substrate in vacuum chamber heating substrate near inlet port of glow
discharge domain and cooling substrate**

Patent Assignee: CANON KK (CANO)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 002
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6184755	A	19940705	JP 92340751	A	19921221	199431 B
JP 3181121	B2	20010703	JP 92340751	A	19921221	200139

Priority Applications (No Type Date): JP 92340751 A 19921221

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6184755	A	51		C23C-016/50	
JP 3181121	B2	51		C23C-016/511	Previous Publ. patent JP 6184755

Abstract (Basic): JP 6184755 A

A substrate is continuously shifted in a vacuum chamber (11), and the substrate is heated near the inlet port of a glow discharging domain in the vacuum chamber (11). Then the substrate is cooled near the outlet port of the glow discharging domain in the vacuum chamber (1), so that film formation is effected against the substrate surface.

ADVANTAGE - On a large surface area substrate, a deposition film having a gradually enlarging band gap in the film thickness direction is obtd. without deviation.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-184755

(43) 公開日 平成6年(1994)7月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	16/50	7325-4K		
	16/54	7325-4K		
H 0 1 L	21/205			

審査請求 未請求 請求項の数4(全 51 頁)

(21) 出願番号	特願平4-340751	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成4年(1992)12月21日	(72) 発明者	藤岡 靖 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	岡部 正太郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	酒井 明 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 若林 忠

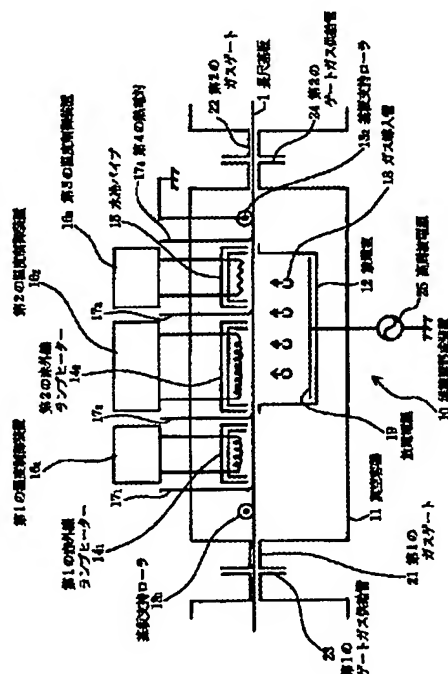
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 堆積膜形成方法および堆積膜形成装置

(57) 【要約】

【目的】 堆積膜形成方法および堆積膜形成装置を、大面積の長尺基板上に良好な特性の堆積膜を作成することができるようにする。

【構成】 第1のガスゲート21から第2のガスゲート22へ向う方向に、長尺基板1を一定の速度で連続的に移動させる。第1および第2の赤外線ランプヒーター14₁、14₂および冷却パイプ15をそれぞれ作動させることにより、放電室12内において所定の温度分布になるように、移動する帯状の長尺基板1を加熱および冷却する。そして、ガス導入管18から放電室12内に堆積膜の原料ガスを導入し、高周波電源25から放電電極19に高周波電力を供給して、接地された導電性の長尺基板1との間に高周波グロー放電を生起させ、プラズマを発生させる。これにより、放電室12内の原料ガスが分解され、帯状の長尺基板1上に堆積膜が形成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマCVD法により、グロー放電領域を有する真空容器内で、長尺基板上に堆積膜を連続的に形成する堆積膜形成方法において、

前記真空容器内で、前記長尺基板をその長手方向に連続的に移動させ、

前記真空容器内の前記グロー放電領域の入口近傍で前記長尺基板を加熱し、

前記真空容器内の前記グロー放電領域の出口近傍で前記長尺基板を冷却して、該長尺基板上に前記堆積膜を形成することを特徴とする堆積膜形成方法。 10

【請求項2】 複数の成膜空間を有する真空容器内で、少なくとも一つ以上の前記成膜空間には一種以上のガス種よりなる原料ガスに補助ガスを混合して導入し、残りの前記成膜空間には前記原料ガスを導入するとともに、前記各成膜空間にマイクロ波電力を導入してプラズマを生起させて、長尺基板上に堆積膜を連続的に形成する堆積膜形成方法において、

前記各成膜空間内の圧力を50mTorr以下とし、前記各成膜空間内に導入する前記マイクロ波電力を、前記堆積膜の堆積速度を制限する範囲内でそれぞれ制御し、 20

前記長尺基板をその長手方向に連続的に移動させ、前記各成膜空間内を順次貫通させて、該長尺基板上に前記堆積膜を形成することを特徴とする堆積膜形成方法。

【請求項3】 プラズマCVD法により、成膜空間を有する真空容器内で、帯状の長尺基板上に連続的に堆積膜を形成する堆積膜形成方法において、

前記長尺基板をその長手方向に連続的に移動させ、前記成膜空間内を順次貫通させて、該長尺基板を該成膜空間の側壁の一つとし、 30

前記堆積膜の原料となる物質を複数種類含有する原料ガスを前記成膜空間内に複数箇所から導入し、

前記成膜空間内内の前記長尺基板の移動方向に、複数箇所からプラズマを生起させ、

前記成膜空間の前記長尺基板の搬入側および搬出側の少なくとも一方で所定の範囲にわたって前記堆積膜の形成を部分的に遮断して、前記長尺基板上に前記堆積膜を形成することを特徴とする堆積膜形成方法。

【請求項4】 プラズマCVD方法により、帯状の長尺基板上に連続的に堆積膜を形成する堆積膜形成装置において、 40

前記長尺基板がその長手方向に連続的に移動貫通されて成膜空間の側壁の一つとされる成膜容器と、

該成膜容器内に設けられた、前記堆積膜の原料となる物質を複数種類含有する原料ガスを該成膜容器内に導入する複数の原料ガス放出口と、

前記成膜容器内の前記長尺基板の移動方向に沿って順に設けられた、プラズマを生起させる複数の放電手段と、 50

前記成膜空間の前記長尺基板の搬入側および搬出側の少

なくとも一方で所定の範囲にわたって該長尺基板の堆積表面に近接して設けられた、開口を有する遮蔽部材とを含むことを特徴とする堆積膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、堆積膜形成方法および堆積膜形成装置に関し、特に、プラズマCVD法により、長尺基板上に太陽電池用の半導体膜などの堆積膜を連続的に形成する堆積膜形成方法および堆積膜形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、全世界的な電力需要の急激な増大による電力生産の活発化によって、火力発電や原子力発電に伴う環境汚染や地球温暖化の問題が顕在化してきている。かかる状況の下、太陽光を利用する太陽電池発電は、環境汚染や地球温暖化の問題を引き起こすことがなく、太陽光という偏在の少ない資源を利用するため、今後のさらなる電力需要を満たすものとして注目を集めている。

【0003】 ところで、太陽電池発電を実用化するためには、使用する太陽電池が、光電変換効率が十分に高く、特性や安全性に優れ、かつ、大量生産に適したものであることが要求される。また、発電規模からして、大面積の太陽電池が必要となる。こうしたことから、容易に入手できるシランなどの原料ガスをグロー放電により分解することによって、ガラスや金属シートなどの比較的安価な基板上に、アモルファスシリコンなどの半導体薄膜を堆積させて形成されるアモルファスシリコン系太陽電池が提案されている。アモルファスシリコン系太陽電池は、単結晶シリコンなどから作成された太陽電池と比較して、量産性に優れ、低コストであると注目され、その製造方法についても各種の提案がなされている。

【0004】 太陽電池発電では、太陽電池の単位モジュールを直列または並列に接続してユニット化し、所望の電流と電圧を得ようとするのが多く、各単位モジュールで断線や短絡が生じないことが要求され、さらに、単位モジュール間の出力電圧および出力電流のばらつきが少ないことが要求される。そのため、少なくとも単位モジュールを作成する段階で、その最大の特性決定要因である半導体層そのものの特性の均一性が要求される。また、モジュールの組み立て工程を簡略なものとするため、大面積にわたって特性の優れた半導体堆積膜が形成できるようにすることが、太陽電池の量産性を高め、生産コストの大幅な低減をもたらすこととなる。

【0005】 太陽電池の重要な構成要素である半導体層は、pn接合あるいはpin接合などの半導体接合を含んでいるが、これらの半導体接合は、導電型の異なる半導体層を順次積層したり、ある導電型の半導体層に異なる導電型のドーパントをイオン打ち込みあるいは熱拡散させることにより形成される。上述のアモルファスシリ

コン系太陽電池の作成においては、ホスフィン (PH_3) やジボラン (B_2H_6) などの、ドーパントになる元素を含む原料ガスを、主たる原料ガスであるシランガスなどに混合し、混合された原料ガスをグロー放電によって分解することによって所望の導電型を有する半導体膜が得られ、所望の基板上にこれらの半導体膜を順次積層させて形成することにより、容易に半導体接合が得られることが知られている。そこで、アモルファスシリコン系太陽電池を作成するにあたっては、各々の半導体層に対応して独立な成膜室を設け、この成膜室でそれぞれの半導体層を形成することが一般的である。

【0006】このようなアモルファスシリコン系太陽電池の作成に適したプラズマCVD法による堆積膜形成方法として、米国特許第440409号明細書には、ロール・ツー・ロール (Roll to Roll) 方式によるものが開示されている。この堆積膜形成方法は、帯状の長尺基板をその長手方向に連続的に搬送させ、帯状の長尺基板が順次貫通する経路に沿って複数のグロー放電領域を配置し、必要とされる導電型の半導体層を各グロー放電領域で堆積形成するものである。これによって、所望の半導体接合を有する太陽電池を連続的に形成することができる。なお、この堆積膜形成方法では、各グロー放電領域で使われるドーパントガスが他のグロー放電領域へ拡散および混入することを防ぐため、ガスゲートと呼ばれるスリット状の分離通路によって各グロー放電領域を相互に分離し、さらに、たとえば Ar 、 H_2 などの掃気用ガスの流れを分離通路に形成するようになっている。かかる構成により、ロール・ツー・ロール方式による堆積膜形成方法は、太陽電池などの半導体素子の製造に適するものとなっている。

【0007】一方、アモルファスシリコン系太陽電池の光電変換効率を向上させるための試みとして、 a-SiGe:H 、 a-SiGe:F 、 a-SiGe:H:F 、 a-SiC:H 、 a-SiC:F 、 a-SiC:H:F などのIV族合金半導体を1型(真性)半導体層に使用する場合に、光の入射側から、1型半導体層の禁制帯幅(バンドギャップ: E_g) を膜厚方向に対して連続的に適宜変化させることにより、太陽電池としての開放電圧 (V_{oc}) や曲線因子(fill factor: FF) が大幅に改善されることが見い出されている(20th IEEE PVSEC, "A Novel Design for Amorphous Silicon Solar Cells", S. Guha, J. Yang, et al.)。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したロール・ツー・ロール方式による堆積膜形成方法では、帯状の長尺基板を連続的に移動させながら堆積膜を形成するため、長尺基板がグロー放電領域を通過する間に長尺基板上への堆積膜形成が行われるので、堆積速度とグロー放電領域の通過速度とによって堆積膜の膜厚を比較的容易に制御することができる。しかし、膜厚方向

に対してバンドギャップに分布をもたせるためには、長尺基板が連続的に移動していることから、長尺基板の移動方向に対してグロー放電領域内の膜形成雰囲気にも分布をもたせることが必要であるが、原料ガスの組成および圧力あるいはグロー放電のエネルギー密度といった膜形成雰囲気について、かかる分布を再現性よく形成することは困難である。そのため、バンドギャップを連続的に変化させつつ、大面積に連続的に堆積膜を形成することができないという問題がある。また、バンドギャップを連続的に変化させるなどのために、膜厚方向に対して連続的に組成を変化させつつ、大面積の堆積膜を均一に形成することができないという問題がある。

【0009】堆積膜形成時の基板温度を変化させることにより堆積膜中の結合水素量が変化して堆積膜のバンドギャップが変化することは、従来から知られている(Japan Journal of Applied Physics, Volume 20 (1981) Supplement, 20-1, p.267-273)。ロール・ツー・ロール方式の堆積膜形成方法においては、従来、米国特許第4389970号明細書および米国特許第4470369号明細書にそれぞれ開示されているように、堆積膜形成時に基板温度はできるだけ一定化するように制御されており、堆積膜形成時に基板温度を積極的に変化させることはまったく考えられていない。

【0010】また、原料ガスの組成を変えた上で、さらに、堆積速度の分布をもたすことにより、連続移動する長尺基板上の堆積膜の膜厚方向に対する組成制御が可能となるが、実際には、堆積速度の変化に対して堆積膜の特性が大きく変化してしまい、最適な組成制御が実現できても、堆積膜の膜特性は最良のものとはいえない状態である。さらに、堆積速度に分布をもたせることによって、連続移動する長尺基板上の堆積膜の膜厚は大きく変化することになり、所望の膜厚を得るには成膜空間全体を通じての堆積速度の分布を考慮する必要がある。特に、スタック型の光起電力素子などでは各発電層で発生する電流を各発電層の層厚でマッチングすることが高効率化の必要要件となっている。このために、堆積膜の膜厚の制御を含めた組成分布の制御法の考案が待たれる状況にある。

【0011】本発明の第1の目的は、大面積の長尺基板上に、膜厚方向に対してバンドギャップが縮小から拡大へと変化する堆積膜を、特性のばらつきなく、かつ、連続的に形成することができる堆積膜形成方法を提供することにある。

【0012】本発明の第2の目的は、ロール・ツー・ロール方式のマイクロ波CVD法において、大面積に亘って組成制御された堆積膜を形成する方法を新規に提供するものであり、高速堆積を維持した上で、電気特性が優れた機能性堆積膜、とりわけ、光起電力素子や薄膜トランジスター、センサー、電子写真用光受容部材などのデバイス特性や歩留まりを向上させ、作成コストを低減す

ることができる堆積膜形成方法を提供することにある。

【0013】本発明の第3の目的は、バンドギャップを連続的に変化させるなどのために、膜厚方向に対して連続的に組成を変化させつつ、さらに、堆積膜の端面あるいは他の種の膜との積層である場合には他の膜との界面における組成制御を所望の通りに実現でき、理想的な接合面を形成して、良好な特性の堆積膜を作成することができる堆積膜形成方法を提供することにある。

【0014】本発明の第4の目的は、大面積の大面積の長尺基板上に、上記良好な特性を有する堆積膜を、特性にばらつきなく、かつ、連続的に形成することができる堆積膜形成装置を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の堆積膜形成方法は、プラズマCVD法により、グロー放電領域を有する真空容器内で、長尺基板上に堆積膜を連続的に形成する堆積膜形成方法において、前記真空容器内で、前記長尺基板をその長手方向に連続的に移動させ、前記真空容器内の前記グロー放電領域の入口近傍で前記長尺基板を加熱し、前記真空容器内の前記グロー放電領域の出口近傍で前記長尺基板を冷却して、該長尺基板上に前記堆積膜を形成する。

【0016】本発明の第2の堆積膜形成方法は、複数の成膜空間を有する真空容器内で、少なくとも一つ以上の前記成膜空間には一種以上のガス種よりなる原料ガスに補助ガスを混合して導入し、残りの前記成膜空間には前記原料ガスを導入するとともに、前記各成膜空間にマイクロ波電力を導入してプラズマを生起させて、長尺基板上に堆積膜を連続的に形成する堆積膜形成方法において、前記各成膜空間内の圧力を50mTorr以下とし、前記各成膜空間内に導入する前記マイクロ波電力を、前記堆積膜の堆積速度を制限する範囲内でそれぞれ制御し、前記長尺基板をその長手方向に連続的に移動させ、前記各成膜空間内を順次貫通させて、該長尺基板上に前記堆積膜を形成する。

【0017】本発明の第3の堆積膜形成方法は、プラズマCVD法により、成膜空間を有する真空容器内で、帯状の長尺基板上に連続的に堆積膜を形成する堆積膜形成方法において、前記長尺基板をその長手方向に連続的に移動させ、前記成膜空間内を順次貫通させて、該長尺基板を該成膜空間の側壁の一つとし、前記堆積膜の原料となる物質を複数種類含有する原料ガスを前記成膜空間内に複数箇所から導入し、前記成膜空間内内の前記長尺基板の移動方向に、複数箇所からプラズマを生起させ、前記成膜空間の前記長尺基板の搬入側および搬出側の少なくとも一方で所定の範囲にわたって前記堆積膜の形成を部分的に遮断して、前記長尺基板上に前記堆積膜を形成する。

【0018】本発明の堆積膜形成装置は、プラズマCVD方法により、帯状の長尺基板上に連続的に堆積膜を形

成する堆積膜形成装置において、前記長尺基板がその長手方向に連続的に移動貫通されて成膜空間の側壁の一つとされる成膜容器と、該成膜容器内に設けられた、前記堆積膜の原料となる物質を複数種類含有する原料ガスを該成膜容器内に導入する複数の原料ガス放出口と、前記成膜容器内の前記長尺基板の移動方向に沿って順に設けられた、プラズマを生起させる複数の放電手段と、前記成膜空間の前記長尺基板の搬入側および搬出側の少なくとも一方で所定の範囲にわたって該長尺基板の堆積表面に近接して設けられた、開口を有する遮蔽部材とを含む。

【0019】

【作用】本発明の第1の堆積膜形成方法では、真空容器内で、長尺基板をその長手方向に連続的に移動させ、真空容器内のグロー放電領域の入口近傍で長尺基板を加熱し、真空容器内のグロー放電領域の出口近傍で長尺基板を冷却して、長尺基板上に堆積膜を形成することにより、長尺基板の温度が上昇から下降へと変化する環境下で堆積膜の形成を行うことができるため、堆積膜のバンドギャップを膜厚方向に対して縮小から拡大へと変化させることができる。

【0020】本発明の第2の堆積膜形成方法は、堆積メカニズムの詳細が未だ完全に明らかになったわけではないが、各成膜空間の圧力を50mTorr以下に保持することにより、堆積に寄与する活性種が気相中での重合反応による変質を極力抑えられるため、長尺基板上に安定的に供給することができる。また、マイクロ波電力が各成膜空間内の長尺基板上の堆積膜の堆積速度を制限する範囲内であるという条件下では、原料ガスおよび補助ガスを100%分解するのに必要なマイクロ波電力より低いマイクロ波電力を原料ガスおよび補助ガスに作用させることによって、堆積膜を形成するのに適した活性種を選択できるものと考えられる。そして、さらに上記の条件を満足する堆積膜の形成条件の範囲の中で堆積を行うことにより、良質な機能性堆積膜を大面積かつ高速で作成することが可能となる。特に、移動する長尺基板の搬入側および搬出側の各成膜空間においてこの形成条件の範囲で堆積を行うことにより、界面物体の優れたバッファ層を形成することができる。さらに、その他の移動する長尺基板に接続してなる複数の成膜空間のそれぞれにおいて独立に堆積膜形成条件の下で堆積速度を制御することにより、組成制御の最適化された堆積膜を長尺基板上に連続して形成することが可能となる。

【0021】本発明の第3の堆積膜形成方法は、成膜空間の長尺基板の搬入側および搬出側の少なくとも一方で所定の範囲にわたって堆積膜の形成を部分的に遮断して、長尺基板上に堆積膜を形成することにより、たとえば、グレーディッドバンドギャップのi型a-SiGe:H層を有する三層構造の太陽電池(P型a-Si:H/i型a-SiGe:H/n型a-Si:H)を帯状

7

の長尺基板上に連続して作成する際に、 $a-SiGe$:
H層中のGe含有量を任意に制御できるため、所望のバ
ンドギャッププロファイルを形成することができる。

【0022】本発明の堆積膜形成装置は、成膜空間の長
尺基板の搬入側および搬出側の少なくとも一方で所定の
範囲にわたって長尺基板の堆積表面に近接して設けられ
た、開口を有する遮蔽部材を含むことにより、成膜空間
の長尺基板の搬入側および搬出側の少なくとも一方で所
定の範囲にわたって堆積膜の形成を部分的に遮断して、
長尺基板上に堆積膜を形成することができるため、上述
した本発明の第3の堆積膜形成方法を実現することがで
きる。

【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例について、図面を参照
して説明する。

【0024】A、本発明の第1の堆積膜形成方法につい
て

本発明の第1の堆積膜形成方法は、プラズマCVD法に
より、グロー放電領域を有する真空容器内で、長尺基板
上に堆積膜を連続的に形成するときに、真空容器内で、
長尺基板をその長手方向に連続的に移動させ、真空容器
内のグロー放電領域の入口近傍で長尺基板を加熱し、真
空容器内のグロー放電領域の出口近傍で長尺基板を冷却
するものである。

【0025】まず、本発明の第1の堆積膜形成方法にお
いて好適に用いられる長尺基板について、詳しく説明す
る。

【0026】本発明の第1の堆積膜形成方法において好
適に用いられる長尺基板の材質としては、堆積膜形成時
に必要な温度において変形および歪みが少なく、
所望の強度を有し、また、導電性を有するものであるこ
とが好ましく、具体的には、ステンレススチール、アル
ミニウムおよびその合金、鉄およびその合金、銅および
その合金などの金属の薄板およびその複合体、および、
それらの表面に異種材質の金属薄膜および/または SiO_2 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 AlN などの絶縁性薄膜を
スパッタ法、蒸着法、鍍金法などにより表面コーティン
グ処理を行ったもの、また、ポリイミド、ポリアミド、
ポリエチレンテレフタレート、エポキシなどの耐熱性樹
脂製シート、または、これらとガラスファイバー、カー
ボンファイバー、ホウ素ファイバー、金属繊維などの
複合体の表面に金属単位または合金および透明導電性酸
化物などを鍍金、蒸着、スパッタ、塗布などの方法で導
電性処理を行ったものが挙げられる。

【0027】また、長尺基板の厚さとしては、長尺基板
の移動時に形成される湾曲形状が維持される強度を発揮
する範囲内であれば、コストおよび収納スペースなどを
考慮すると、可能な限り薄い方が望ましい。具体的に
は、好ましくは0.01mm乃至5mm、より好ましく
は0.02mm乃至2mm、最適には0.05mm乃至

8

1mmであることが望ましいが、金属などの薄板を用い
る場合は、厚さを比較的薄くしても所望の強度が得られ
やすい。長尺基板の幅については、特に制限されること
はなく、真空容器のサイズなどによって決定される。長
尺基板の長さについては、特に制限されることはなく、
ロール状に巻き取られる程度の長さであっても、長尺の
ものを溶接などによってさらに長尺化したものであつて
もよい。

【0028】本発明の第1の堆積膜形成方法では、長尺
基板の移動方向に対して不均一な温度分布を形成する
が、温度分布をより自由に設定するためには、長尺基板
の移動方向の熱伝導は少ないほうが望ましい。長尺基板
の移動方向の熱伝導を少なくするには、長尺基板の熱伝
導率を低くするとともに、厚さを薄くすればよい。な
お、長尺基板が均一の材質の場合は、(熱伝導率) \times
(厚さ)は、好ましくは $1 \times 10^{-1} W/K$ 以下、より好
ましくは $1 \times 10^{-2} W/K$ 以下が望ましい。

【0029】次に、本発明の第1の堆積膜形成方法にお
ける長尺基板の加熱方法および冷却方法について、詳し
く説明する。

【0030】本発明の第1の堆積膜形成方法における長
尺基板の加熱および冷却は、基板加熱手段および基板冷
却手段(一体のものでもよい。以下同様。)を長尺基板
に接触させて熱伝導で行っても、基板加熱手段および基
板冷却手段を長尺基板から離して輻射で行ってもよく、
長尺基板の堆積表面(堆積膜が形成される面)側から行
っても、長尺基板の堆積裏面(堆積膜が形成されない
面)側から行ってもよい。また、基板加熱手段および基
板冷却手段は、移動する長尺基板に対して静止させて
も、長尺基板とともに移動させてもよい。ただし、本発
明の第1の堆積膜形成方法においては、長尺基板は常に
移動しており、静止した基板加熱手段および基板冷却手
段により長尺基板の温度を制御する場合は、基板加熱手
段および基板冷却手段の温度分布と長尺基板の温度分布
とは必ずしも一致しない。長尺基板の比熱、長尺基板の
熱伝導率および長尺基板の移動速度などを考慮し、長尺
基板の移動時に所望の基板温度分布が得られるように、
基板加熱手段および基板冷却手段の温度分布を制御す
る。また、長尺基板とともに移動する基板加熱手段およ
び基板冷却手段により長尺基板の温度を制御する場合
は、長尺基板の移動に伴い、基板加熱手段および基板冷
却手段の制御温度を変化させる。

【0031】長尺基板を加熱する具体的な方法として
は、ハロゲンランプや抵抗発熱体などのヒーターによる
加熱、高温ガスプラズマとの接触および電磁波による誘
導加熱などが挙げられる。また、長尺基板を冷却する具
体的な方法としては、空冷または水冷された冷却部材へ
の放熱による冷却および低温ガスの吹き付けによる冷却
などが挙げられる。

【0032】図1(A)~(C)はそれぞれ、長尺基板

の加熱方法の例を示す概略図である。同図(A)はハロゲンランプ2₁~2₄を用いて長尺基板1を赤外線加熱する例を示すものであり、同図(B)は加熱ブロック3₁~3₄を長尺基板1に接触させて長尺基板1を加熱する例を示すものであり、同図(C)は加熱ローラー4₁~4₄を長尺基板1に接触させて長尺基板1を加熱する例を示すものである。

【0033】図2(A)~(C)はそれぞれ、長尺基板の冷却方法の例を示す概略図である。同図(A)は長尺基板1に近接して配置した水冷の冷却パイプ5₁~5₄を用いて長尺基板1を冷却する例を示すものであり、同図

(B)は水冷の冷却ブロック6₁~6₄を長尺基板1に接触させて長尺基板1を冷却する例を示すものであり、同図(C)は水冷の冷却ローラー7₁~7₄を長尺基板1に接触させて長尺基板1を冷却する例を示すものである。

【0034】次に、本発明の第1の堆積膜形成方法における長尺基板の基板温度分布について、詳しく説明する。

【0035】本発明の第1の堆積膜形成方法においては、移動する長尺基板をグロー放電領域の入口近傍で加熱し、グロー放電領域の出口近傍で冷却する。したがって、グロー放電領域における長尺基板の基板温度は、その移動方向に対して上昇から下降へと変化するように分布する。移動方向に対して上昇から下降へと変化する基板温度分布としては、図3~図6にそれぞれ示すような温度分布が考えられる。ここで、図3(A)~(I)はそれぞれ、上昇から下降へと直線的に変化する場合の温度分布の例を示しており、図4(A)~(I)および図5(A)~(F)はそれぞれ、途中で温度一定の領域がある場合の温度分布の例を示しており、図6(A)~(G)は非直線的に変化する場合の温度分布の例を示している。

【0036】なお、図1(B)に示した加熱ブロック3₁~3₄または図1(C)に示した加熱ローラ4₁~4₄と図2(B)に示した冷却ブロック6₁~6₄または図2(C)に示した冷却ローラ7₁~7₄とを用いて、接触による長尺基板1の加熱および冷却を行った場合は、図6(F)および図6(G)にそれぞれ示すような段階的に変化する温度分布になる。

【0037】次に、本発明の第1の堆積膜形成方法を用いて太陽電池を作成する例について、詳しく説明する。

【0038】図7は、本発明の第1の堆積膜形成方法の一実施例が実現可能な堆積膜形成装置10の構成を示す概略断面図である。

【0039】堆積膜形成装置10は、概ね直方体形状の真空容器11と、真空容器11内に設けられた放電室12を含む。真空容器11と放電室12とはいずれも金属製であり、接地されている。堆積膜が形成される長尺基板1は、真空容器11の図示左側(すなわち、搬入側)の側壁に取り付けられた第1のガスゲート21を経

て真空容器11内に入り、放電室12を貫通して、真空容器11の図示右側(すなわち、搬出側)の側壁に取り付けられた第2のガスゲート22を通して真空容器11外に出る。なお、真空容器11内には、回転自在な基板支持ローラー13₁、13₂が設けられており、移動する長尺基板1を裏面から支持している。第1および第2のガスゲート21、22には、ゲートガスを供給するための第1および第2のゲートガス供給管23、24がそれぞれ接続されている。帯状の長尺基板1は、真空容器11内を第1のガスゲート21から第2のガスゲート22に向けて連続的に移動させられる。

【0040】真空容器11内には、連続的に移動する長尺基板1を放電室12に入る前に加熱する第1の赤外線ランプヒーター14₁と、放電室12の入口近傍で長尺基板1を加熱する第2の赤外線ランプヒーター14₂と、放電室12の出口近傍で長尺基板1を冷却する水冷の冷却パイプ15とがそれぞれ設けられている。なお、第1の赤外線ランプヒーター14₁と第2の赤外線ランプヒーター14₂と冷却パイプ15とは、第1乃至第3の温度制御装置16₁~16₃によってそれぞれ制御される。また、真空容器11内の所定の各位置には、長尺基板1の温度を測定するための第1乃至第4の熱電対17₁~17₄が、移動する長尺基板1の裏面に接触するようにそれぞれ設けられている。

【0041】放電室12内には、ガス供給系(不図示)から堆積膜の原料ガスを導入するガス導入管18が設けられており、また、放電室12の図示背面側の壁面には、排気装置(不図示)に接続された排気管(不図示)が設けられている。放電室12の長尺基板1と互いに対向する壁面側には、放電電極19が設けられている。なお、放電電極19は、真空容器11外に設けられた高周波電源25に接続されている。

【0042】次に、堆積膜形成装置10による堆積膜の形成方法について説明する。

【0043】堆積膜形成装置10を貫通するように、搬入側の第1のガスゲート21に接続された基板送出容器(不図示)から、搬出側の第2のガスゲート22に接続された基板巻取容器(不図示)にまで、帯状の長尺基板1を張り渡したのち、第1のガスゲート21から第2のガスゲート22へ向う方向に、長尺基板1を一定の速度で連続的に移動させる。そして、排気装置(不図示)により、真空容器11内を真空中に排気する。真空容器11内が所定の真空度に到達したら、第1および第2のゲートガス供給管23、24からゲートガスを第1および第2のガスゲート21、22にそれぞれ供給する。

【0044】続いて、第1乃至第4の熱電対17₁~17₄の出力をそれぞれ監視しながら、第1および第2の赤外線ランプヒーター14₁、14₂および冷却パイプ15をそれぞれ作動させることにより、放電室12内において所定の温度分布になるように、移動する帯状の長尺

基板1を加熱および冷却する。そして、ガス導入管18から放電室12内に堆積膜の原料ガスを導入し、高周波電源25から放電電極19に高周波電力を供給して、接地された導電性の長尺基板1との間に高周波グロー放電を生起させ、プラズマを発生させる。これにより、放電室12内の原料ガスが分解され、帯状の長尺基板1上に堆積膜が形成される。

【0045】このとき、放電室12の入口近傍で長尺基板1を加熱し、出口近傍で長尺基板1を冷却しているため、帯状の長尺基板1の移動方向に対して堆積膜の形成温度が異なることになり、連続的に移動している帯状の長尺基板1上に形成される堆積膜には、膜厚方向に対してバンドギャップの分布が生じることになる。なお、堆積膜の原料ガスはガス導入管18から導入されて、放電室12の図示背面側の壁面に設けられた排気管（不図示）から排気されるため、放電室12内において長尺基板1の移動方向に対する原料ガスの流れはほとんどなく、原料ガスの分解の度合いは長尺基板1の移動方向に対してほとんど一定であり、長尺基板1の移動方向に対して原料ガスの分解の度合いによって堆積膜のバンドギャップに分布が生じることはない。

【0046】図8は、本発明の第1の堆積膜形成方法の一実施例が実現可能な他の堆積膜形成装置30の構成を示す概略断面図である。

【0047】堆積膜形成装置30は、マイクロ波によってプラズマを生起させるものであり、図7に示した堆積膜形成装置10の放電電極19の代わりに、第1乃至第4のアプリケータ39₁～39₄が帯状の長尺基板1の移動方向に沿って順にそれぞれ設けられた構造になっている。

【0048】以下、図7に示した堆積膜形成装置10との違いに基づいて、堆積膜形成装置30について説明する。

【0049】第1のアプリケータ39₁は放電室32内にマイクロ波エネルギーを導入するためのものであり、第1の導波管46₁を介して第1のマイクロ波電源45₁に接続されている。第2乃至第4のアプリケータ39₂～39₄についても同様である。第1乃至第4のアプリケータ39₁～39₄の放電室32への取付部位は、石英およびアルミナセラミクスなどのマイクロ波を透過する材料からなるマイクロ波導入窓47となっている。

【0050】次に、堆積膜形成装置30の動作について説明する。

【0051】図7に示した堆積膜形成装置10と同様に、ガス導入管38から放電室32内に堆積膜の原料ガスを導入しながら、第1乃至第4のアプリケータ39₁～39₄からマイクロ波導入窓47を介して放電室32内にマイクロ波電力を導入すると、放電室32内にマイクロ波グロー放電が生起してプラズマが発生し、連続的に移動する帯状の長尺基板1上に堆積膜が形成される。

このときも、帯状の長尺基板1は、放電室32の入口近傍で第1の赤外線ランプヒーター34₁によって加熱され、放電室302の出口近傍で冷却パイプ35によって冷却されるため、帯状の長尺基板1の移動方向に対して堆積膜の形成温度が異なることになり、堆積膜の膜厚方向に対してバンドギャップの分布が生じる。

【0052】図9は、図7に示した堆積膜形成装置10を組み込んだ連続堆積膜形成装置100の構成を示す概略断面図である。

10 【0053】連続堆積膜形成装置100は、nip接合を有する半導体素子を帯状の長尺基板1上に形成するのに適したものであり、基板送出容器110とn型層形成用真空容器120とi型堆積膜形成装置130とp型層形成用真空容器140と基板巻取容器150とを第1乃至第4のガスゲート161～164によって直列に接続した構成となっている。以下、連続堆積膜形成装置100の各構成要素について簡単に説明する。

【0054】(1) 基板送出容器110

基板送出容器110は、帯状の長尺基板1を格納して基板巻取容器150に向けて送り出すためのものである。基板送出容器110には、帯状の長尺基板1が巻かれるポビン111が装着されており、帯状の長尺基板1を支持し搬送するための搬送ローラー112が設けられており、排気手段（不図示）に接続された排気管113が接続されている。なお、ポビン111には、長尺基板1を送り出すための基板送出機構（不図示）が接続されている。

【0055】(2) n型層形成用真空容器120

30 n型層形成用真空容器120は、長尺基板1上にn型半導体層を形成するためのものである。n型層形成用真空容器120には、排気手段（不図示）に接続された排気管121が取り付けられており、また、その内部には、放電室122が設けられている。放電室122内には、ガス導入管123と、第1の高周波電源171に接続された放電電極124と、移動する長尺基板1を加熱するための赤外線ランプヒーター125とが設けられている。

【0056】(3) i型堆積膜形成装置130

40 i型堆積膜形成装置130は、長尺基板1上にi型半導体層を形成するためのものであり、図7に示した堆積膜形成装置10と同様の構造をしている。なお、図9では、第1の赤外線ランプヒーター134₁に接続された第1の温度制御装置と、第2の赤外線ランプヒーター134₂に接続された第2の温度制御装置と、水冷パイプ135に接続された第3の温度制御装置とは省略されている。また、放電電極139は、第2の高周波電源172に接続されている。

【0057】(4) p型層形成用真空容器140

50 p型層形成用真空容器140は、長尺基板1上にp型半導体層を形成するためのものである。p型層形成用真空容器140は、前述したn型層形成用真空容器120と同一の構成になっている。すなわち、p型層形成用真空容器14

0 には、排気手段（不図示）に接続された排気管141 が取り付けられており、また、その内部に放電室142 が設けられている。放電室142 内には、ガス導入管143 と、第3の高周波電源173 に接続された放電電極144 と、移動する長尺基板1を加熱するための赤外線ランプヒーター145 とが設けられている。

【0058】(5) 基板巻取容器150

基板巻取容器150 は、堆積膜が形成された帯状の長尺基板1を巻き取るためのものであり、基板送出容器110 と同様の構造をしている。すなわち、基板巻取容器150 には、基板巻取用のポビン151 と基板搬送用の搬送ローラー152 とが設けられており、排気手段（不図示）に接続された排気管153 が接続されている。なお、ポビン151 には、帯状の長尺基板1を巻き取るための基板巻取機構（不図示）が接続されている。

【0059】(6) 第1乃至第4のガスゲート161~164 第1乃至第4のガスゲート161~164には、ゲートガスを供給するための第1乃至第4のゲートガス供給管165~168がそれぞれ接続されている。

【0060】次に、連続堆積膜形成装置100 の動作について、n i p 接合を有する半導体素子を形成する場合を例として説明する。

【0061】帯状の長尺基板1を基板送出容器110 から基板巻取容器150 に向けて張り渡す。その後、基板送出容器110 内とn型層形成用真空容器120 内とi型堆積膜形成装置130 の真空容器111 内とp型層形成用容器140 内と基板巻取容器150 内とをそれぞれ排気し、所定の真空度に達したら、第1乃至第4のガスゲート161~164内にゲートガスを供給する。

【0062】続いて、n型層形成用真空容器120 の放電室122 内にn型半導体層を形成するための原料ガスを供給し、また、i型堆積膜形成装置130 の放電室132 内にi型半導体層を形成するための原料ガスを供給し、さらに、p型層形成用真空容器140 の放電室142 内にp型半導体層を形成するための原料ガスを供給する。その後、各放電室122, 132, 142 内に高周波電力を第1乃至第3の高周波電源171~173から供給してプラズマをそれぞれ生起させたのち、基板送出容器110 から基板巻取容器150 に向けた帯状の長尺基板1の移動を開始させて、各放電室122, 132, 142 で長尺基板1上に堆積膜をそれぞれ形成する。このとき、帯状の長尺基板1は、n型層形成用真空容器120, i型堆積膜形成装置130 およびp型層形成用真空容器140 の順に連続的に移動するため、n i p 接合を有する半導体素子が長尺基板1上に形成されることになる。また、i型堆積膜形成装置130 においては、図7に示した堆積膜形成装置10で説明したように、放電室132 の入口近傍で長尺基板1を加熱し、放電室132 の出口近傍で長尺基板1を冷却しているため、帯状の長尺基板1の移動方向に対して堆積膜の形成温度が異なることになり、連続的に移動している帯状の長尺基

板1上に形成される堆積膜に、i型半導体層の膜厚方向に対してバンドギャップの分布を生じさせることができる。

【0063】次に、本発明の第1の堆積膜形成方法の各種実施例について、具体的数値を挙げて説明する。なお、ここで述べる各種実施例は、アモルファスシリコン系の太陽電池あるいはこの太陽電池の構成要素であるアモルファスシリコン半導体膜の形成に本発明の第1の堆積膜形成方法を適用したものである。

【0064】まず、アモルファスシリコン系の太陽電池の構造について、図10~図13をそれぞれ用いて説明する。

【0065】図10に示した太陽電池200 は、透明電極206 側から光が入射されることを前提としたものである。太陽電池200 は、下部電極202 とn型半導体層203 とi型半導体層204 とp型半導体層205 と透明電極206 とが基板201 上に順次積層され、さらに、格子状の集電電極207 が透明電極206 上に形成された構造となっている。なお、下部電極202 とは、n型半導体層203, i型半導体層204 およびp型半導体層205 を介して透明電極206 と互いに対向する電極をいう。

【0066】図11に示した太陽電池210 は、基板211 が透光性のものであって、基板211側から光が入射されることを前提としたものである。太陽電池210 は、透明電極212 とp型半導体層213 とi型半導体層214 とn型半導体層215 と下部電極216とが基板211 上に順次積層された構造となっている。

【0067】図10に示した太陽電池200 および図11に示した太陽電池210 はそれぞれ、p i n 接合を一組のみ有するものであるが、入射光の利用効率を向上させるために、二組のp i n 接合が積層されることがある。

【0068】図12に示す太陽電池220 (いわゆるタンデム型太陽電池) は、二組のp i n 接合を有するものであり、下部電極222 と第1のp i n 接合223 と第2のp i n 接合224 と透明電極225 と集電電極226 とが基板221 上に順次積層された構造となっている。光は、透明電極225 側から入射する。なお、第1のp i n 接合223 は、n型半導体層223₁, i型半導体層223₂およびp型半導体層223₃が順次積層された構造となっており、また、第2のp i n 接合224 も、n型半導体層224₁, i型半導体層224₂およびp型半導体層224₃が順次積層された構造となっているが、第1のp i n 接合223 のi型半導体層223₂と第2のp i n 接合224 のi型半導体層224₂については、光電変換効率を向上させるために、バンドギャップや膜厚を異ならせることが行われている。

【0069】図12に示した太陽電池220 よりもさらに光電変換効率を向上させるため、三組のp i n 接合が積層されることがある。

【0070】図13に示す太陽電池230 (いわゆるトリプル型太陽電池) は、三組のp i n 接合を有するもので

あり、下部電極232と第1のpin接合233と第2のpin接合234と第3のpin接合235と透明電極236と集電電極237とが基板231上に順次積層された構造となっている。光は、透明電極236側から入射する。なお、第1のpin接合233は、n型半導体層233_n、i型半導体層233_iおよびp型半導体層233_pが順次積層された構造となっており、また、第2のpin接合234も、n型半導体層234_n、i型半導体層234_iおよびp型半導体層234_pが順次積層された構造となっており、さらに、第3のpin接合235も、n型半導体層235_n、i型半導体層235_iおよびp型半導体層235_pが順次積層された構造となっているが、第1のpin接合233のi型半導体層233_iと第2のpin接合234のi型半導体層234_iと第3のpin接合235のi型半導体層235_iについては、光電変換効率を向上させるために、バンドギャップや膜厚を異ならせることが行われている。

【0071】なお、図10～図13に示した各太陽電池200～230においては、p型半導体層が光の入射側に位置するような層構成となっているが、n型半導体層が光の入射側に位置するような層構成とすることも可能である。

【0072】次に、上述した太陽電池の各構成要素の詳細について、図10に示した太陽電池200を例として説明する。なお、他の太陽電池210～230については、特に説明しない限り太陽電池200と同様である。

【0073】(1) 基板201

太陽電池200において使用される基板201は、曲げやすく湾曲形状を形成し得る材質のものが好適に用いられ、導電性のものであっても電気絶縁性のものであってもよい。基板201は透光性のものであっても非透光性のものでもよいが、基板201側より光入射が行われる場合には、もちろん透光性であることが必要である。具体的には、上述した帯状の長尺基板を挙げることができる。帯状の長尺基板を用いることにより、作成される太陽電池200の軽量化、強度向上および運搬スペースの低減などを図ることができる。

【0074】(2) 下部電極202、透明電極206、集電電極207

太陽電池では、一般に、電力を取り出すための電極として、その構成形態により適宜の電極が選択使用される。それらの電極としては、下部電極、透明電極および集電電極を挙げることができる。ただし、ここでは、「透明電極」とは光の入射側に設けられたものいい、「下部電極」とは各半導体層をはさんで透明電極と互いに対向して設けられたものをいうものとする。以下、これらの電極について詳しく説明する。

【0075】(a) 下部電極202

太陽電池においては、たとえば基板が金属などの非透光性の材料である場合には、図11に示した太陽電池210のように、透明電極212側から光を照射するなど、上述

した基板の材料が透光性であるか否かによって光起電力発生用の光を照射する面が異なる。したがって、下部電極の設置場所も、基板の材料が透光性であるか否かによって異なる。具体的には、図10に示したような層構成の場合には、下部電極202は、電流取り出し用の電極として、基板201とn型半導体層203との間に設けられる。なお、基板201が導電性である場合には、基板201が下部電極202を兼ねることができるため下部電極202を省略することもできるが、基板201のシート抵抗値が高いときには、電流取り出し用の低抵抗の電極として、あるいは、支持体面での反射率を高め入射光の有効利用を図る目的で、下部電極202を設置することが望ましい。図12および図13に示したような層構成の場合には、透光性の基板211が用いられ、基板211の側から光が入射されるため、下部電極216は、電流取り出しおよび光反射用の目的で、各半導体層213～215を挟んで基板211と互いに対向して設けられる。

【0076】下部電極202の材料としては、Ag, Au, Pt, Ni, Cr, Cu, Al, Ti, Zn, Mo, Wなどの金属またはこれらの合金が挙げられ、これらの金属の薄膜を真空蒸着、電子ビーム蒸着およびスパッタリングなどで形成する。また、形成された金属薄膜が太陽電池200の出力に対して抵抗成分とならぬように配慮されねばならず、下部電極202のシート抵抗値は、好ましくは50Ω以下、より好ましくは10Ω以下であることが望ましい。

【0077】下部電極202とn型半導体層203との間に、導電性酸化亜鉛などの拡散防止層（不図示）を設けてもよい。この拡散防止層の効果としては、下部電極202を構成する金属元素がn型半導体層203中へ拡散するのを防止するのみならず、若干の抵抗値をもたせることで、各半導体層203～205に生じたピンホールなどの欠陥による、下部電極202と透明電極206との間の短絡を防止すること、および、薄膜による多重干渉を発生させ、入射された光を太陽電池200内に閉じ込めるなどのことを挙げることができる。

【0078】(b) 透明電極206

透明電極206は、太陽や白色蛍光灯などからの光を各半導体層203～205内に効率よく吸収させるために、光の透過率が85%以上であることが望ましく、さらに、電気的には太陽電池200の出力に対して抵抗成分とならぬようにシート抵抗値は100Ω以下であることが望ましい。このような特性を備えた材料としては、SnO₂、In₂O₃、ZnO、CdO、Cd₂SnO₄、ITO(In₂O₃+SnO₂)などの金属酸化物や、Au、Al、Cuなどの金属を極めて薄く半透明状に成膜した金属薄膜などが挙げられる。図10に示した太陽電池200においては、透明電極206はp型半導体層205の上に積層されるため、p型半導体層205との密着性がよいものを選

ぶことが必要である。図12および図13に示した太陽電池220, 230についても同様である。一方、図11に示した太陽電池210においては、透明電極212は基板211上に積層されるものであるため、基板211との密着性がよいものを選ぶことが必要である。透明電極206の作成方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム加熱蒸着法、スパッタリング法およびスプレー法などを用いることができ、所望に応じて適宜選択される。

【0079】(c) 集電電極207

集電電極207は、透明電極206の表面抵抗値を実効的に低減させる目的で、透明電極206の上に格子状に設けられる。集電電極207の材料としては、Ag, Cr, Ni, Al, Ag, Au, Ti, Pt, Cu, Mo, Wなどの金属またはこれらの合金が挙げられる。これらの薄膜は、積層させて用いることができる。また、各半導体層203~205へ入射する光量が十分に確保されるよう、その形状および面積は適宜設計される。たとえば、その形状としては、太陽電池200の受光面に対して一様に広がり、かつ、受光面積に対してその面積は好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下であることが望ましい。また、シート抵抗値としては、好ましくは50Ω以下、より好ましくは10Ω以下であることが望ましい。

【0080】(3) n型半導体層203, i型半導体層204, p型半導体層205

(a) i型半導体層204

i型半導体層204を構成する半導体材料としては、a-Si:H, a-Si:F, a-Si:H:F, a-SiC:H, a-SiC:F, a-SiC:H:F, a-SiGe:H, a-SiGe:F, a-SiGe:H:F, poly-Si:H, poly-Si:F, poly-Si:H:FなどのIV族半導体材料およびIV族合金系半導体材料が挙げられる。このほか、II-IV族化合物半導体材料やIII-V族化合物半導体材料などが挙げられる。

【0081】i型半導体層204においては、光電変換効率などの向上を目的として、膜厚方向に組成を変化させ、バンドギャップに変化をもたせることが行われる。図14(A)~(D)に、i型半導体層204におけるバンドギャップの変化の様子(バンドギャッププロファイル)の具体例を示す。なお、図中→印は、光の入射側を表わしている。

【0082】図14(A)に示したバンドギャッププロファイルは、i型半導体層204中においてバンドギャップが一定のタイプのものである。図14(B)に示したバンドギャッププロファイルは、i型半導体層204の光の入射側のバンドギャップが狭く、徐々にバンドギャップが広がるタイプのものであり、曲線因子(Fill Factor; FF)の改善に効果がある。図14(C)に示したバンドギャッププロファイルは、光の入射側のバンドギャップが広く、徐々にバンドギャップが狭くなるタイプのものであり、開放電圧(V_{oc})の改善に効果がある。図1

4(D)に示したバンドギャッププロファイルは、光の入射側のバンドギャップが広く、比較的急峻にバンドギャップが狭まり、再び広がっていくタイプのものであり、図14(B)に示したものと図14(C)に示したものとを組み合わせることで両者の効果を同時に得ることができる。このようにバンドギャップに変化をもたせるためには、異なる半導体を組み合わせればよい。たとえば、a-Si:H ($E_g^{opt}=1.72\text{ eV}$)とa-SiGe:H ($E_g^{opt}=1.45\text{ eV}$)とを組み合わせると、図14(D)に示すバンドギャッププロファイルをもつi型半導体層204を作成することができる。また、a-SiC:H ($E_g^{opt}=2.05\text{ eV}$)とa-Si:H ($E_g^{opt}=1.72\text{ eV}$)とを組み合わせると、図14(C)に示すバンドギャッププロファイルをもつi型半導体層204を作成することができる。

【0083】なお、i型半導体層204に不純物を微量に添加させることにより、導電性をi型としたまま、i型半導体層204のフェルミレベルを少し変化させてもよい。

【0084】(b) n型半導体層203 および p型半導体層205

n型半導体層203 および p型半導体層205はそれぞれ、前述したi型半導体層204を構成する半導体材料に、価電子制御剤を公知の方法でドーピングすることによって得られる。

【0085】次に、本発明の第1の堆積膜形成方法に関する各種実施例および各種比較例について説明する。

【0086】〔実施例A1〕図7に示した堆積膜形成装置10を用い、搬入側の第1のガスゲート21に基板送出容器(不図示)を接続し、搬出側の第2のガスゲート22に基板巻取容器(不図示)を接続した。なお、基板送出容器には、帯状の長尺基板1を繰り出すための基板送出機構(不図示)が設けられており、基板巻取容器には、帯状の長尺基板1を巻き取るための基板巻取機構(不図示)が設けられている。

【0087】まず、ステンレス(SUS430BA)からなる帯状の長尺基板1(幅40cm, 長さ200m, 厚さ0.125mm)を十分に脱脂、洗浄したのち、この長尺基板1を巻いたポビン(不図示)を基板送出容器に装着した。その後、帯状の長尺基板1を、搬入側の第1のガスゲート21と真空容器11と搬出側の第2のガスゲート22とを介して基板巻取容器まで通したのち、張力調整を行って帯状の長尺基板1がたるまないようにした。その後、基板送出容器内と真空容器11内と基板巻取容器内とを、メカニカルブースターポンプとロータリーポンプからなる真空排気系(不図示)により充分にそれぞれ真空排気した。

【0088】続いて、表A1に示す形成条件により、真空排気系を動作させつつ、ガス導入管18から堆積膜の原料ガスを放電室12内に導入した。同時に、第1およ

び第2のゲートガス供給管23、24より、第1および第2の各ガスゲート21、22に、ゲートガスとして水素ガスを流量500sccmでそれぞれ供給した。 *

*【0089】
【表1】

表A1. 形成条件

原料ガス	SiH ₄ : 1000sccm H ₂ : 1000sccm
高周波電力	1000W
基板移動時の基板温度	第2の熱電対17、位置(放電室12入口近傍) : 200℃ 第3の熱電対17、位置(加熱終了位置) : 400℃ 第4の熱電対17、位置(放電室12出口近傍) : 300℃

この状態で真空排気系の排気能力を調整し、放電室12内の圧力を1.1Torrに保持するようにした。放電室12内の圧力が安定したところで、基板送出容器から基板巻取容器の方向に向け、帯状の長尺基板1の移動を開始した。このときの長尺基板1の移動速度は、30cm/分とした。帯状の長尺基板1を移動させたまま、第1および第2の赤外線ランプヒーター14₁、14₂をそれぞれ点灯して長尺基板1を放電室12の入口近傍で加熱するとともに、冷却パイプ15に冷水を流して長尺基板1を放電室12の出口近傍で冷却した。

【0090】このとき、移動する長尺基板1の裏面に接触するように真空容器11内に設けられた第1乃至第4の熱電対17₁~17₄により、移動方向の各位置における長尺基板1の温度をそれぞれ測定した。その結果、各位置における長尺基板1の温度は、第1の赤外線ランプヒーター14₁前の第1の熱電対17₁の位置では30℃、放電室12の入口近傍の第2の熱電対17₂の位置では200℃、第2の赤外線ランプヒーター14₂後の第3の熱電対17₃の位置で400℃、冷却パイプ15後の放電室12の出口近傍の第4の熱電対17₄の位置で300℃であった。

【0091】続いて、放電室12内に設けられた幅40cm、長さ130cmの放電電極19に、高周波電源25から周波数13.56MHzの高周波電力を供給し、放電室12内に高周波グロー放電を生起させた。そして、60分間にわたり、帯状の長尺基板1上に、i型の水素化アモルファスシリコンからなる堆積膜の形成を行った。

【0092】なお、帯状の長尺基板1は、長さ200mと長尺であるので、この実施例A1を実施したのち、帯状の長尺基板1を堆積膜形成装置10に装着したまま、後述する実施例A2~実施例A4を連続して実施し、同

一の帯状の長尺基板1上にその移動方向に対して、1型の堆積膜を順次形成するようにした。実施例A1~実施例A4に関するすべての堆積膜の形成が終了したのち、帯状の長尺基板1を冷却して、堆積膜形成装置10から取り出した。

20 【0093】この実施例A1で形成された堆積膜について膜厚分布を測定したところ、帯状の長尺基板1の幅方向および長さ方向に対して、膜厚のばらつきは5%以内に収まっていた。また、堆積膜の形成速度を算出したところ、平均90nm/分であった。

【0094】次に、帯状の長尺基板1の、この実施例A1で水素化アモルファスシリコンからなる堆積膜が形成された部分について、2次イオン質量分析計(SIMS:CAMECA社製、IMS-4F型)を用い、堆積膜の膜厚方向の水素元素の含有量の分布を測定したところ、堆積膜表面近傍で12原子%、表面から膜厚の1/3の部分で6原子%および基板界面近傍で18原子%であり、図15(A)に示すような膜厚方向の分布が得られ、図14(D)に示したものと同様なバンドギャッププロファイルとなっていることが確認できた。

【0095】〔実施例A2〕上述した実施例A1により堆積膜を形成したのち、堆積膜形成用の原料ガスとゲートガスの導入を一旦中止し、すべての真空容器を充分真空排気した。その後、実施例A1と同様にしてゲートガスを供給し、表A2に示す形成条件で、帯状の長尺基板1上に、i型の水素化アモルファスシリコンゲルマニウムからなる堆積膜を連続的に形成した。このとき、放電室12内の圧力、帯状の長尺基板1の移動速度および移動方向における長尺基板1の温度分布はそれぞれ、実施例A1と同様とした。

【0096】
【表2】

表A2. 形成条件

原料ガス	SiH ₄ : 700 sccm GeH ₄ : 300 sccm H ₂ : 1000 sccm
高周波電力	1000W
基板移動時の基板温度	第2の熱電対17, 位置(放電室12入口近傍) : 200℃ 第3の熱電対17, 位置(加熱終了位置) : 400℃ 第4の熱電対17, 位置(放電室12出口近傍) : 300℃

実施例A1と同様に、実施例A1～実施例A4についての堆積膜の形成がすべて終了したのち、この実施例A2で形成された堆積膜について、その膜厚の分布のばらつきを調べたところ、5%以内に収まっていた。また、堆積膜の形成速度は、平均92nm/分であった。

【0097】続いて、実施例A1と同様に、この実施例A2で水素化アモルファスシリコンゲルマニウムからなる堆積膜が形成された部分について、膜厚方向の元素の分布を測定した。その結果、水素元素の含有量は、堆積膜表面近傍で10原子%、表面から膜厚の1/3の部分で3原子%および基板界面近傍で15原子%であり、図15(B)に示すような膜厚方向の分布が得られ、水素元素の含有量の分布によって、図14(D)に示したも*

表A3. 形成条件

原料ガス	SiH ₄ : 700 sccm CH ₄ : 300 sccm
高周波電力	1000W
基板移動時の基板温度	第2の熱電対17, 位置(放電室12入口近傍) : 200℃ 第3の熱電対17, 位置(加熱終了位置) : 400℃ 第4の熱電対17, 位置(放電室12出口近傍) : 300℃

このとき、放電室12内の圧力、帯状の長尺基板1の移動速度および移動方向における長尺基板1の温度分布はそれぞれ、実施例A1と同様とした。実施例A1と同様に、実施例A1～実施例A4についての堆積膜の形成がすべて終了したのち、この実施例A3で形成された堆積膜について、その膜厚の分布のばらつきを調べたところ、5%以内に収まっていた。また、堆積膜の形成速度は、平均70nm/分であった。

【0100】続いて、実施例A1と同様に、この実施例A3で水素化アモルファスシリコンカーバイドからなる堆積膜が形成された部分について、膜厚方向の水素元素の含有量の分布を測定した。その結果、水素元素の含有量は、堆積膜表面近傍で15原子%、表面から膜厚の1/3の部分で10原子%および基板界面近傍で23原子

*のと同様なバンドギャッププロファイルになっていることが確認できた。なお、シリコン原子とゲルマニウム元素の比率は、膜厚方向で変化していなかった。

【0098】(実施例A3) 上述した実施例A1および実施例A2により堆積膜を形成したのち、堆積膜形成用の原料ガスとゲートガスの導入を一旦中止し、すべての真空容器を充分真空排気した。その後、実施例A1と同様にしてゲートガスを供給し、表A3に示す形成条件で、帯状の長尺基板1上に、1型の水素化アモルファスシリコンカーバイドからなる堆積膜を連続的に形成した。

【0099】

【表3】

%であり、図15(C)に示すような膜厚方向の分布が得られ、水素元素の含有量の分布によって、図15(D)に示したものと同様なバンドギャッププロファイルになっていることが確認できた。なお、シリコン原子とゲルマニウム元素の比率は、膜厚方向で変化していなかった。

【0101】(実施例A4) 上述した実施例A1乃至実施例A3により堆積膜を形成したのち、堆積膜形成用の原料ガスとゲートガスの導入を一旦中止し、すべての真空容器を充分真空排気した。その後、第1および第2の赤外線ランプヒーター14₁、14₂の加熱能力と冷却パイプ15の冷却能力をそれぞれ変えて、長尺基板1の温度分布を表A4に示すようにした以外は実施例A1と同様にして、帯状の長尺基板1上に、水素化アモルファス

シリコンカーバイドからなる堆積膜を連続的に形成した。
* 【0102】
* 【表4】

表A4. 形成条件

基板移動時の基板温度	第2の熱電対17, 位置 (放電室12入口近傍) : 300℃
	第3の熱電対17, 位置 (加熱終了位置) : 400℃
	第4の熱電対17, 位置 (放電室12出口近傍) : 200℃

実施例A1と同様に、実施例A1乃至実施例A4についての堆積膜の形成がすべて終了したのち、この実施例A4で形成された堆積膜について、その膜厚の分布のばらつきを調べたところ、5%以内に収まっていた。また、堆積膜の形成速度は、平均90nm/分であった。

【0103】続いて、実施例A1と同様に、この実施例A4で水素化アモルファスシリコンからなる堆積膜が形成された部分について、膜厚方向の水素元素の含有量の分布を測定した。その結果、水素元素の含有量は、堆積膜表面近傍で18原子%、表面から膜厚の1/3の部分で6原子%および基板界面近傍で12原子%であり、図15(D)に示すような膜厚方向の分布が得られ、水素元素の含有量の分布によって、図14(D)に示したものと同様なバンドギャッププロファイルになっていることが確認できた。

【0104】〔実施例A5〕図8に示した堆積膜形成装置30を用い、搬入側の第1のガスゲート41に基板送出容器(不図示)を接続し、搬出側の第2のガスゲート42に基板巻取容器(不図示)を接続した。なお、基板送出容器には、帯状の長尺基板1を繰り出すための基板送出機構(不図示)が設けられており、基板巻取容器には、帯状の長尺基板1を巻き取るための基板巻取機構※30

※(不図示)が設けられている。

10 【0105】まず、ステンレス(SUS304BA)からなる帯状の長尺基板1(幅40cm, 長さ200m, 厚さ0.123mm)を十分に脱脂、洗浄した。その後、基板送出容器に、長尺基板1を巻いたポビン(不図示)を装着したのち、帯状の長尺基板1を、搬入側の第1のガスゲート41と真空容器31と搬出側の第2のガスゲート42とを介して基板巻取容器まで通し、張力調整を行って帯状の長尺基板1がたるまないようにした。そして、基板送出容器内と真空容器31内と基板巻取容器内とをそれぞれ、油拡散ポンプからなる真空排気系(不図示)により 5×10^{-6} Torr以下まで十分に真空排気した。

【0106】続いて、表A5に示す形成条件により、真空排気系を作動させつつ、ガス導入管38から堆積膜の原料ガスを放電室32内に導入した。同時に、第1および第2のゲートガス供給管43, 44より、第1および第2のガスゲート41, 42に、ゲートガスとして水素ガスを流量300sccmでそれぞれ供給した。

【0107】

【表5】

表A5. 形成条件

原料ガス	SiH ₄ : 500sccm H ₂ : 500sccm
マイクロ波電力	500W
基板移動時の基板温度	第2の熱電対37, 位置 (放電室12入口近傍) : 280℃ 第3の熱電対37, 位置 (加熱終了位置) : 380℃ 第4の熱電対37, 位置 (放電室12出口近傍) : 300℃

この状態で真空排気系の排気能力を調整し、放電室32内の圧力を5mTorrに保持するようにした。放電室32内の圧力が安定したところで、基板送出容器から基板巻取容器の方向に向け、帯状の長尺基板1の移動を開始した。このときの長尺基板1の移動速度は、100cm/分とした。帯状の長尺基板1を移動させたまま、第1および第2の赤外線ランプヒーター34₁, 34₂をそれぞれ点灯して長尺基板1を放電室32の入口近傍で加

熱するとともに、冷却パイプ35に冷水を流して長尺基板1を放電室32の出口近傍で冷却した。

【0108】このとき、移動する長尺基板1の裏面に接触するように真空容器31内に設けられた第1乃至第4の熱電対37₁~37₄により、移動方向の各位置における長尺基板1の温度をそれぞれ測定した。その結果、各位置における長尺基板1の温度は、第1の赤外線ランプヒーター34₁ 前の第1の熱電対37₁ の位置で30

て、放電室32の入口近傍の第2の熱電対37、の位置で280℃、第2の赤外線ランプヒーター34、後の第3の熱電対37、の位置で380℃、冷却パイプ35後で放電室32の出口近傍の第4の熱電対37、の位置で300℃であった。

【0109】続いて、第1乃至第4のマイクロ波電源45₁~45₄から第1乃至第4の導波管46₁~46₄を介して放電室32内の第1乃至第4のアプリケーション29₁~29₄に周波数2.45GHzのマイクロ波電力をそれぞれ供給して、放電室32内にマイクロ波グロー放電を生起させた。そして、10分間にわたり、帯状の長尺基板1上に、1型の水素化アモルファスシリコンからなる堆積膜の形成を行った。堆積膜の形成終了後、帯状の長尺基板1を冷却して、堆積膜形成装置30から取り出した。

【0110】この実施例A5で形成された堆積膜について、膜厚分布を測定したところ、帯状の長尺基板1の幅方向および長さ方向に対して、膜厚のばらつきは5%以内に収まっていた。また、堆積膜の形成速度を算出したところ、平均570nm/分であった。

【0111】続いて、帯状の長尺基板1の、この実施例A5で水素化アモルファスシリコンからなる堆積膜が形成された部分について、2次イオン質量分析計(SIMS:CAMECA社製、IMS-4F型)を用いて、堆積膜の膜厚方向の水素元素の含有量の分布を測定したところ、堆積膜表面近傍で18原子%、表面から膜厚の1/3の部分で12原子%および基板界面近傍で20原子%であり、図14(D)に示したものと同様なバンドギャッププロファイルとなっていることが確認できた。

【0112】(実施例A6) 図9に示した連続堆積膜形成装置100を用い、図10に示した層構成のアモルファスシリコン系の太陽電池200を作成した。この太陽電池200は単一のpin接合を有し、また、1型半導体層204におけるバンドギャッププロファイルは図14(D)に示したものである。

10

*【0113】まず、上述した実施例A1で使用したものと同様の、SUS430BAからなる帯状の長尺基板1(基板201)を連続スパッタリング装置(不図示)に装着し、銀電極(銀純度:99.99%)をターゲットとして、帯状の長尺基板1上に厚さ100nmの銀薄膜をスパッタ蒸着した。さらに、ZnO電極(ZnO純度:99.999%)をターゲットとして、厚さ1.2μmのZnOの薄膜を銀薄膜の上にスパッタ蒸着し、帯状の長尺基板1上に下部電極202を形成した。

【0114】続いて、下部電極202が形成された帯状の長尺基板1を基板送出容器110に装着し、n型層形成用真空容器120と1型堆積膜形成装置130とp型層形成用真空容器140とを介して基板巻取容器150まで通した。そして、帯状の長尺基板1がたるまないように長尺基板1にかかる両力を調整したのち、実施例A1と同様にすべての真空容器を充分真空排気した。

【0115】続いて、帯状の長尺基板1を基板送出容器110から基板巻取容器150に向けて連続的に移動させながら、帯状の長尺基板1上に、n型層形成用真空容器120でn型半導体層203を、1型堆積膜形成装置130で1型半導体層204を、p型層形成用真空容器140でp型半導体層205を順次形成した。n型半導体層203とp型半導体層205の形成条件は、表A6に示す通りであり、1型半導体層204の形成条件は、実施例A1の1型水素化アモルファスシリコンからなる堆積層を形成する場合と同じにした。なお、n型半導体層203と1型半導体層204とp型半導体層205の形成は、放電室122内、放電室132内および放電室142内で高周波グロー放電をそれぞれ生起させ、帯状の長尺基板1を移動速度30cm/分で連続的に移動させながら行った。また、第1乃至第4のガスゲート161~164には、ゲートガスとして水素を300sccmずつそれぞれ供給した。

【0116】

【表6】

*

表A6. 形成条件

	n型半導体層	p型半導体層
原料ガス	SiH ₄ : 200 sccm PH ₃ : 5 sccm H ₂ : 400 sccm	SiH ₄ : 25 sccm BF ₃ : 1 sccm H ₂ : 900 sccm
高周波電力	400W	700W
放電室内の基板温度	300℃(一定)	220℃
放電室内の圧力	1.1Torr	1.1Torr

n型半導体層203と1型半導体層204とp型半導体層205とが全長(200m)にわたって形成された帯状の長

尺基板1を冷却したのち、連続堆積膜形成装置100から取り出し、p型半導体層205上に、透明電極206と集電電極207とを形成して、帯状の太陽電池200を完成させた。

【0117】続いて、連続モジュール化装置（不図示）を用いて、作成した太陽電池200を大きさが36cm×22cmの多数の太陽電池モジュールに加工した。加工した太陽電池モジュールについて、AM1.5、100mW/cm²の疑似太陽光を用いて特性評価を行ったところ、8%以上の光電変換効率が得られ、また、各太陽電池モジュール間の特性のばらつきも5%以内に収まった。

【0118】〔比較例A1〕1型堆積膜形成装置130において、移動する帯状の長尺基板1を第1の赤外線ランプヒーター134₁で200℃まで加熱し、第2の赤外線ランプヒーター134₂および冷却パイプ135を作動させずに、放電室132内における帯状の長尺基板1の温度を200℃で一定にした以外は、実施例A6と同様にして、pin接合からなる太陽電池モジュールを加工した。加工した太陽電池モジュールについて、AM1.5、100mW/cm²の疑似太陽光を用いて特性評価を行ったところ、光電変換効率は6.5%であり、実施例A6で加工した太陽電池モジュールよりも特性が劣っていた。

【0119】〔比較例A2〕1型堆積膜形成装置130において、移動する帯状の長尺基板1を第1の赤外線ランプヒーター134₁で400℃まで加熱し、第2の赤外線ランプヒーター134₂および冷却パイプ135を作動させずに、放電室132内における帯状の長尺基板1の温度を400℃で一定にした以外は、実施例A6と同様にして、pin接合からなる太陽電池モジュールを加工した。加工した太陽電池モジュールについて、AM1.5、100mW/cm²の疑似太陽光を用いて特性評価を行ったところ、光電変換効率は6.1%であり、実施例A6で加工した太陽電池モジュールよりも特性が劣っていた。

【0120】〔比較例A3〕1型堆積膜形成装置130において、移動する帯状の長尺基板1を第1の赤外線ランプヒーター134₁で300℃まで加熱し、第2の赤外線ランプヒーター134₂および冷却パイプ135を作動させずに、放電室132内における帯状の長尺基板1の温度を300℃で一定にした以外は、実施例A6と同様にして、pin接合からなる太陽電池モジュールを加工した。加工した太陽電池モジュールについて、AM1.5、100mW/cm²の疑似太陽光を用いて特性評価を行ったところ、光電変換効率は7.2%であり、実施例A6で加工した太陽電池モジュールよりも特性が劣っていた。

【0121】以上、本発明の第1の堆積膜形成方法の各実施例について、主として、アモルファスシリコン系の太陽電池を作成する場合について説明してきた。しかし、本発明の第1の堆積膜形成方法は、アモルファスシリコン系の太陽電池以外の、大面積あるいは長尺である

ことが要求される薄膜半導体素子を形成する場合にも、好適に用いられるものである。このような薄膜半導体素子として、たとえば、液晶ディスプレイの画素を駆動するための薄膜トランジスタ（TFT）や、密着型イメージセンサ用の光電変換素子およびスイッチング素子などが挙げられる。これら薄膜半導体素子は画像入出力装置の主要な部品として使用されることが多く、本発明の第1の堆積膜形成方法を実施することにより、これら薄膜半導体素子を高品質で均一性よく量産できることとなり、画像入出力装置がさらに広く普及することが期待されている。

【0122】次に、本発明の第1の堆積膜形成方法によって形成される、基板温度によってバンドギャップが変化する堆積膜の例について説明する。

【0123】このような堆積膜としては、SiGe, SiC, GeC, SiSn, GeSn, SnCなどのIV族合金半導体薄膜、GaAs, GaP, GaSb, InP, InAsなどのIII-V族化合物半導体薄膜、ZnSe, ZnS, ZnTe, CdS, CdSe, CdTeなどのII-VI族化合物半導体薄膜、CuAlS₂, CuAlSe₂, CuAlTe₂, CuInS₂, CuInSe₂, CuInTe₂, CuGaS₂, CuGaSe₂, CuGaTe, AgInSe₂, AgInTe₂などのI-III-VI族化合物半導体薄膜、ZnSiP₂, ZnGeAs₂, CdSiAs₂, CdSnP₂などのII-IV-V族化合物半導体薄膜、Cu₂O, TiO₂, In₂O₃, SnO₂, ZnO, CdO, Bi₂O₃, CdSnO₄などの酸化物半導体薄膜、および、これらの半導体薄膜に価電子を制御するための価電子制御元素を含有させたものを挙げることができる。また、Si, Ge, CなどのIV族半導体薄膜に価電子制御元素を含有させたものを挙げることができる。もちろん、a-Si:H, a-Si:H:Fなどの非晶質半導体において、水素および/またはフッ素含有量を変化させたものであってもよい。

【0124】上述した半導体薄膜において堆積膜形成時に基板温度を変化させることにより、バンドギャップ制御が行われる。帯状の長尺基板上に膜厚方向にバンドギャップを制御された堆積膜を形成させることにより、電気的、光学的および機械的に優れた特性を有する大面積の薄膜半導体デバイスを作成することができる。すなわち、堆積形成された半導体層の膜厚方向に対してバンドギャップを変化させることにより、キャリアの走行性を高めたり、半導体界面でのキャリアの再結合を防止することで、電気的特性が向上する。また、水素含有量などを変化させることによって、構造的変化を与えることができ、内部応力が緩和されて、基板との密着性の高い堆積膜を形成することができる。

【0125】前述した堆積膜を形成するために用いられる堆積膜形成用の原料ガスは、所望の堆積膜の組成に応

じて適宜その混合比を調整して成膜空間内に導入される。

【0126】上述のIV族半導体またはIV族合金半導体薄膜を形成するために好適に用いられる、周期律表第IV族元素を含む化合物としては、Si原子、Ge原子、C原子、Sn原子、Pb原子を含む化合物であって、具体的には SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 Si_4H_{10} 、 Si_5H_{12} などのシラン系化合物、 SiF_4 、 $(SiF_3)_2$ 、 $(SiF_2)_2$ 、 $(SiF_2)_4$ 、 Si_2F_6 、 Si_3F_8 、 $SiHF_3$ 、 SiH_2F_2 、 $Si_2H_2F_4$ 、 $Si_2H_3F_3$ 、 $SiCl_4$ 、 $(SiCl_3)_2$ 、 $SiBr_4$ 、 $(SiBr_3)_2$ 、 Si_2Cl_6 、 Si_2Br_6 、 $SiHCl_3$ 、 $SiHBr_3$ 、 SiH_2I_2 、 Si_2Cl_3F などのハロゲン化シラン化合物、 GeH_4 、 Ge_2H_6 などのゲルマン化合物、 GeF_4 、 $(GeF_2)_2$ 、 $(GeF_2)_4$ 、 Ge_2F_6 、 Ge_3F_8 、 $GeHF_3$ 、 GeH_2F_2 、 $Ge_2H_2F_4$ 、 $Ge_2H_3F_3$ 、 $GeCl_4$ 、 $(GeCl_3)_2$ 、 $GeBr_4$ 、 $(GeBr_3)_2$ 、 Ge_2Cl_6 、 Ge_2Br_6 、 $GeHCl_3$ 、 $GeHBr_3$ 、 $GeHI_3$ 、 Ge_2Cl_3F などのハロゲン化ゲルマニウム化合物、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 などのメタン列炭化水素、 C_2H_4 、 C_3H_6 などのエチレン列炭化水素、 C_6H_6 などの環状炭化水素、 CF_4 、 $(CF_2)_2$ 、 $(CF_2)_4$ 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 CCl_4 、 $(CCl_3)_2$ 、 CBr_4 、 $(CBr_3)_2$ 、 C_2Cl_6 、 C_2Br_6 、 $CHCl_3$ 、 CHI_3 、 C_2Cl_3F などのハロゲン化炭素化合物、 SnH_4 、 $Sn(CH_3)_4$ などのスズ化合物、 $Pb(CH_3)_4$ 、 $Pb(C_2H_5)_4$ などの鉛化合物などを挙げることができる。これらの化合物は、一種で用いても二種以上混合して用いてもよい。

【0127】また、上述したIV族半導体あるいはIV族合金半導体を価電子制御するために用いられる価電子制御剤としては、p型の不純物として、周期律表第III族の元素、たとえばB、Al、Ga、In、Tlなどが好適なものとして挙げられ、また、n型不純物として、周期律表第V族の元素、たとえばN、P、As、Sb、Biなどが好適なものとして挙げられる。ことに、B、Ga、P、Sbなどが最適である。ドーピングされる不純物の量は、要求される電気的および光学的特性に応じて適宜決定される。このような不純物導入用の原料物質としては、常温常圧でガス状態の、または、少なくとも膜形成条件下で容易にガス化し得るものが採用される。そのような不純物導入用の出発物質としては、具体的には、 PH_3 、 P_2H_4 、 PF_3 、 PF_5 、 PCl_3 、 AsH_3 、 AsF_3 、 AsF_5 、 $AsCl_3$ 、 SbH_3 、 SbF_3 、 BiH_3 、 BF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 、 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 、 B_6H_{11} 、 B_6H_{10} 、 B_6H_{12} 、 $AlCl_3$ などを挙げることができる。上記の不純物元素を含む化合物は、一種用いても二種以上併用して

もよい。

【0128】上述したII-VI族化合物半導体を形成するために用いられる、周期律表第II族元素を含む化合物としては、具体的には、 $Zn(CH_3)_2$ 、 $Zn(C_2H_5)_2$ 、 $Zn(OCH_3)_2$ 、 $Zn(OC_2H_5)_2$ 、 $Cd(CH_3)_2$ 、 $Cd(C_2H_5)_2$ 、 $Cd(C_3H_7)_2$ 、 $Cd(C_4H_9)_2$ 、 $Hg(CH_3)_2$ 、 $Hg(C_2H_5)_2$ 、 $Hg(C_6H_5)_2$ 、 $Hg[C \equiv (C_6H_5)]_2$ などが挙げられる。また、周期律表第VI族元素を含む化合物としては、具体的には、 NO 、 N_2O 、 CO_2 、 CO 、 H_2S 、 SCl_2 、 S_2Cl_2 、 $SOCl_2$ 、 SeH_2 、 $SeCl_2$ 、 Se_2Br_2 、 $Se(CH_3)_2$ 、 $Se(C_2H_5)_2$ 、 TeH_2 、 $Te(CH_3)_2$ 、 $Te(C_2H_5)_2$ などが挙げられる。もちろん、これらの原料物質は一種のみならず二種以上混合して使用することもできる。

【0129】このII-VI族化合物半導体を価電子制御するために用いられる価電子制御剤としては、周期律表I、III、IV、V族の元素を含む化合物などを有効なものとして挙げることができる。具体的には、第I族元素を含む化合物としては、 LiC_2H_5 、 $Li(sec-C_4H_9)$ 、 Li_2S 、 Li_3N などが好適なものとして挙げることができる。また、第III族元素を含む化合物としては、 BX_3 、 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 、 B_6H_{11} 、 B_6H_{10} 、 $B(CH_3)_3$ 、 $B(C_2H_5)_3$ 、 B_2H_{12} 、 AlX_3 、 $Al(CH_3)_2Cl$ 、 $Al(C_2H_5)_3$ 、 $Al(OCH_3)_3$ 、 $Al(CH_3)Cl_2$ 、 $Al(C_2H_5)_3$ 、 $Al(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(CH_3)_3Cl$ 、 $Al(i-C_4H_9)_3$ 、 $Al(i-C_3H_7)_3$ 、 $Al(C_3H_7)_3$ 、 $Al(OC_4H_9)_3$ 、 GaX_3 、 $Ga(OCH_3)_3$ 、 $Ga(OC_2H_5)_3$ 、 $Ga(OC_3H_7)_3$ 、 $Ga(OC_4H_9)_3$ 、 $Ga(CH_3)_3$ 、 Ga_2H_6 、 $GaH(C_2H_5)_2$ 、 $Ga(OC_2H_5)(C_2H_5)_2$ 、 $In(CH_3)_3$ 、 $In(C_2H_5)_3$ 、 $In(C_4H_9)_3$ 、第V族元素を含む化合物としては、 NH_3 、 NH_3 、 $N_2H_5N_3$ 、 N_2H_4 、 NH_4N_3 、 PX_3 、 $P(OCH_3)_3$ 、 $P(OC_2H_5)_3$ 、 $P(OC_3H_7)_3$ 、 $P(OC_4H_9)_3$ 、 $P(CH_3)_3$ 、 $P(C_2H_5)_3$ 、 $P(C_3H_7)_3$ 、 $P(C_4H_9)_3$ 、 $P(SCN)_3$ 、 P_2H_4 、 PH_3 、 AsH_3 、 AsX_3 、 $As(OC_2H_5)_3$ 、 $As(OC_3H_7)_3$ 、 $As(OC_4H_9)_3$ 、 $As(CH_3)_3$ 、 $As(C_2H_5)_3$ 、 $As(C_6H_5)_3$ 、 SbX_3 、 $Sb(OCH_3)_3$ 、 $Sb(OC_2H_5)_3$ 、 $Sb(OC_3H_7)_3$ 、 $Sb(OC_4H_9)_3$ 、 $Sb(CH_3)_3$ 、 $Sb(C_2H_5)_3$ 、 $Sb(C_4H_9)_3$ などが挙げられる。なお、Xは、ハロゲン元素(F、Cl、Br、I)を示す。もちろん、これらの原料物質は一種であってもよいが、二種またはそれ以上を併用してもよい。さらに、第IV族元素を含む化合物としては、前述した化合物を用いることができる。

【0130】上述した第III-V族化合物半導体を形成す

るために用いられる、周期律表第III族元素を含む化合物としては、第II-VI族化合物半導体を価電子制御するために用いられる第III族元素を含む化合物として上述したものをそのまま使用することができ、また、周期律表第V族元素を含む化合物としては、第II-VI族化合物半導体を価電子制御するために用いられる第V族元素を含む化合物として上述したものを同様にそのまま使用することができる。もちろん、これらの原料物質は一種であってもよいが、二種またはそれ以上を併用してもよい。

【0131】この第III-V族化合物半導体を価電子制御するために用いられる価電子制御剤としては、周期律表第II, IV, VI族の元素を含む化合物などを有効なものとして挙げることができる。このような化合物としては、上述した第II族元素を含む化合物、上述した第IV族元素を含む化合物、上述した第VI族元素を含む化合物をそれぞれ使用することができる。

【0132】上述した各原料ガスは、He, Ne, Ar, Kr, Xeなどの希ガス、あるいは、H₂, HF, HClなどの希釈ガスと混合して堆積膜形成装置に導入してもよい。また、これら希ガスや希釈ガスを原料ガスとは独立に堆積膜形成装置に導入するようにしてもよい。

【0133】B、本発明の第2の堆積膜形成方法について

本発明の第2の堆積膜形成方法は、複数の成膜空間を有する真空容器内で、少なくとも一つ以上の成膜空間には一種以上のガス種よりなる原料ガスに補助ガスを混合して導入し、残りの成膜空間には原料ガスを導入するとともに、各成膜空間にマイクロ波電力を導入してプラズマを生起させて、長尺基板上に堆積膜を連続的に形成するときに、各成膜空間内の圧力を50mTorr以下とし、各成膜空間内に導入するマイクロ波電力を、堆積膜の堆積速度を制限する範囲内でそれぞれ制御し、長尺基板をその長手方向に連続的に移動させ、各成膜空間内を順次貫通させて、長尺基板上に堆積膜を形成する。

【0134】本発明の第2の堆積膜形成方法によって形成される組成制御された機能性堆積膜としては、SiGe, SiC, GeC, SiSn, GeSn, SnCなどのいわゆるIV族合金半導体薄膜、GaAs, GaP, GaSb, InP, InAsなどのいわゆるIII-V族化合物半導体薄膜、ZnSe, ZnS, ZnTe, CdS, CdSe, CdTeなどのいわゆる第II-VI族化合物半導体薄膜、CuAlS₂, CuAlSe₂, CuAlTe₂, CuInS₂, CuInSe₂, CuInTe₂, CuGaS₂, CuGaSe₂, CuGaTe₂, AgInSe₂, AgInTe₂などのいわゆる第I-III-V族化合物半導体薄膜、ZnSiP₂, ZnGeAs₂, CdSiAs₂, CdSnP₂などのいわゆる第I-IV-V族化合物半導体薄膜、Cu₂O, TiO₂, I

n₂O₃, SnO₂, ZnO, CdO, Bi₂O₃, CdSnO₃などのいわゆる酸化物半導体薄膜、および、これらの半導体を価電子制御するために価電子制御元素を含有させたものを挙げることができる。また、Si, Ge, Cなどのいわゆる第IV族半導体薄膜に価電子制御元素を含有させたものを挙げることができる。もちろん、a-Si:H, a-Si:H:Fなどの非晶質半導体において、水素および/またはフッ素含有量を変化させたものであってもよい。

10 【0135】上述した半導体薄膜において組成制御を行うことにより禁制帯幅制御、価電子制御、屈折率制御および結晶制御などが行われる。帯状の長尺基板(帯状部材)上に、縦方向または横方向に組成制御された機能性堆積膜を形成させることにより、電気的、光学および機械的に優れた特性を有する大面積薄膜半導体デバイスを作成することができる。すなわち、堆積形成された半導体層の縦方向に禁制帯幅および/または価電子密度を変化させることによりキャリアの走行性を高めたり、半導体界面でのキャリアの再結合を防止することで電気的特性が向上する。また、屈折率を連続的に変化させることにより光学的無反射面とすることで、半導体層中への光透過率を向上させることができる。さらには、水素含有量などを変化させることにより構造的変化を付けることで応力緩和がなされ、基板との密着性の高い堆積膜を形成することができる。また、横方向に結晶性の異なる半導体層を形成させることにより、たとえば、非晶質半導体で形成される光電変換素子と結晶質半導体で形成されるスイッチング素子とを同時に同一基板上に連続形成することができる。

30 【0136】本発明の第2の堆積膜形成方法では、主原料ガスが各ガス導入手段から各成膜空間にそれぞれ導入されるとともに、補助ガスが各ガス導入手段のうち少なくとも一つ以上のガス導入手段から主原料ガスと混合されて長尺基板上に導入される。ここで、混合ガスの混合比は、機能性堆積膜の所望の組成制御を行うために適宜選択することができる。また、主原料ガスは、一種または複数種類の混合ガスでも構わない。さらに、補助ガスは、主原料ガスにさらに別種の原料ガスを一種または複数種類混合したガスからなるものである。

40 【0137】本発明の第2の堆積膜形成方法において主原料ガスおよび補助ガスとして好適に用いられるものとしては、以下に示すものを挙げることができる。

【0138】第IV族半導体または第IV族合金半導体薄膜を形成するために好適に用いられる周期律表第IV族元素を含む化合物としては、Si原子、Ge原子、C原子、Sn原子、Pb原子を含む化合物であって、具体的には、SiH₄, Si₂H₆, Si₃H₈, Si₄H₁₀, Si₄H₁₄, Si₂H₁₀などのシラン系化合物、SiF₄, (SiF₃)₂, (SiF₃)₄, (SiF₂)₄, SiF₆, Si₂F₆, SiHF₃, SiH₂F₂, Si₂H₂F₂

$\text{Si}_2\text{H}_6\text{F}_2$, SiCl_4 , $(\text{SiCl}_2)_2$, SiBr_4 , $(\text{SiBr}_2)_2$, Si_2Cl_6 , Si_2Br_6 , SiHCl_3 , SiHBr_3 , SiHI_3 , $\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$ などのハロゲン化シラン化合物、 GeH_4 , Ge_2H_6 などのゲルマン化合物、 GeF_4 , $(\text{GeF}_2)_2$, $(\text{GeF}_2)_4$, Ge_2F_6 , Ge_2F_8 , GeH_2F_2 , $\text{Ge}_2\text{H}_2\text{F}_4$, $\text{Ge}_2\text{H}_2\text{F}_6$, GeCl_4 , $(\text{GeCl}_2)_2$, GeBr_4 , $(\text{GeBr}_2)_2$, Ge_2Cl_6 , Ge_2Br_6 , GeHCl_3 , GeHBr_3 , GeHI_3 , $\text{Ge}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$ などのハロゲン化ゲルマニウム化合物、 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 などのメタン列炭化水素ガス、 C_2H_4 , C_3H_6 などのエチレン列炭化水素ガス、 C_6H_6 などの環式炭化水素ガス、 CF_4 , $(\text{CF}_2)_2$, $(\text{CF}_2)_4$, C_2F_6 , C_3F_8 , CHF_3 , CH_2F_2 , CCl_4 , $(\text{CCl}_2)_2$, CBr_4 , $(\text{CBr}_2)_2$, C_2Cl_6 , C_2Br_6 , CHCl_3 , CHI_3 , $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$ などのハロゲン化炭素化合物、 SnH_4 , $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ などのスズ化合物、 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ などの鉛化合物などを挙げることができる。これらの化合物は一種で用いても二種以上混合して用いてもよい。

【0139】本発明の第2の堆積膜形成方法では、これらの化合物を適宜混合して用いることにより所望の組成制御が行われる。本発明の第2の堆積膜形成方法において形成される第IV族半導体、または、第IV族合金半導体を価電子制御のために用いられる補助ガスの価電子制御剤としては、p型の不純物として、周期律表第III族の元素、たとえば、B, Al, Ga, In, Tlなどが好適なものとして挙げられ、n型不純物としては、周期律表第V族の元素、たとえば、N, P, As, Sb, Biなどが好適なものとして挙げられるが、殊に、B, Ga, P, Sbなどが最適である。ドーピングされる不純物の量は、所望される電気的および光学的特性に応じて適宜決定される。

【0140】このような不純物導入用の原料物質としては、常温常圧でガス状態の、または、少なくとも膜形成条件下で容易にガス化し得るものが採用される。そのような不純物導入用の出発物質としては、具体的に、 PH_3 , P_2H_4 , PF_3 , PF_5 , PCl_3 , AsH_3 , AsF_3 , AsF_5 , AsCl_3 , SbH_3 , SbF_3 , BiH_3 , BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_5H_{10} , B_5H_{12} , AlCl_3 などを挙げることができる。上記の不純物元素を含む化合物は、一種で用いてもよく、二種以上併用してもよい。

【0141】第II族および第VI族化合物半導体を形成するために用いられる周期律表第II族元素を含む化合物としては、具体的には、 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Cd}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, Cd

$(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Hg}[\text{C}=(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ などが挙げられる。また、周期律表第VI族元素を含む化合物としては、具体的には、 NO , N_2O , CO_2 , CO , H_2S , SCl_2 , S_2Cl_2 , SOCl_2 , SeH_2 , SeCl_2 , Se_2Br_2 , $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, TeH_2 , $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ などが挙げられる。もちろん、これらの原料物質は一種のみならず二種以上混合して使用することもできる。

【0142】第II-VI族化合物半導体を価電子制御するために用いられる補助ガスの価電子制御剤としては、周期律表第I, III, IV, V族の元素を含む化合物などを有効なものとして挙げるができる。具体的には、第I族元素を含む化合物としては、 LiC_2H_7 , $\text{Li}(\text{sec-C}_4\text{H}_9)$, Li_2S , Li_3N などが好適なものとして挙げることができる。また、第III族元素を含む化合物としては、 BX_3 , B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_5H_{10} , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, B_5H_{12} , AlX_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{1-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{1-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, GaX_3 , $\text{Ga}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Ga}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Ga}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, Ga_2H_6 , $\text{GaH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{In}(\text{CH}_3)_3$, $\text{In}(\text{C}_4\text{H}_7)_3$, $\text{In}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ などが挙げられる。さらに、第V族元素を含む化合物としては、 NH_3 , HN_3 , $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$, N_2H_4 , NH_4N_3 , PX_3 , $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{P}(\text{SCN})_3$, P_2H_4 , PH_3 , AsH_3 , AsX_3 , $\text{As}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, $\text{As}(\text{CH}_2)_3$, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, SbX_3 , $\text{Sb}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Sb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ などが挙げられる。なお、上記において、Xはハロゲン(F, Cl, Br, I)を示す。もちろん、これらの原料物質は一種であってもよいが、二種またはそれ以上を併用してもよい。また、第IV族元素を含む化合物としては、前述した化合物を用いることができる。

【0143】第III-V族化合物半導体を形成するために用いられる周期律表第III族元素を含む化合物としては、具体的には、 BX_3 , B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_5H_{10} , B_5H_{12} , AlX_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$

35

$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{Al}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{Al}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, GaX_3 , $\text{Ga}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Ga}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Ga}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, Ga_2H_6 , $\text{GaH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{In}(\text{CH}_3)_3$, $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{In}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{In}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{In}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ などが挙げられる。また、周期律表第 V 族元素を含む化合物としては、具体的には、 NH_3 , HN_3 , N_2H_4 , $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$, N_2H_6 , NH_4N_3 , PX_3 , $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{P}(\text{SCN})_3$, P_2H_4 , PH_3 , AsX_3 , AsH_3 , $\text{As}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, SbX_3 , $\text{Sb}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Sb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ などが挙げられる。ただし、Xはハロゲン原子、具体的には、F, Cl, Br および I の中から選ばれる少なくとも一つを表わす。もちろん、これらの原料物質は一種あるいは二種以上混合して用いることができる。

【0144】 第III—V族化合物半導体を価電子制御するために用いられる補助ガスの価電子制御剤としては、周期律表第II, IV, VI族の元素を含む化合物などを有効なものとして挙げるができる。具体的には、第II族元素を含む化合物としては、 $Zn(CH_3)_2$, $Zn(C_2H_5)_2$, $Zn(OCH_3)_2$, $Zn(OC_2H_5)_2$, $Cd(CH_3)_2$, $Cd(C_2H_5)_2$, $Cd(C_3H_7)_2$, $Cd(C_4H_9)_2$, $Hg(CH_3)_2$, $Hg(C_2H_5)_2$, $Hg(C_6H_5)_2$, $Hg[C\equiv C(C_6H_5)]_2$ などを挙げるができる。また、第VI族元素を含む化合物としては、 NO , N_2O , CO_2 , CO , H_2S , SCl_2 , S_2Cl_2 , $SOCl_2$, SeH_2 , $SeCl_2$, Se_2Br_2 , $Se(CH_3)_2$, $Se(C_2H_5)_2$, TeH_2 , $Te(CH_3)_2$, $Te(C_2H_5)_2$ などを挙げるができる。もちろん、これらの原料物質は一種であってもよいが、二種またはそれ以上を併用してもよい。さらに、第IV族元素を含む化合物としては、前述した化合物を挙げるができる。前述した原料化合物は、 He , Ne , Ar , Kr , Xe , Rn などの希ガス、および H_2 , HF , HCl などの希釈ガスと混合して導入されてもよい。

【0145】本発明の第2の堆積膜形成方法において配設されるガス導入手段の数は、一つの成膜空間内に少な

36

くとも一個またはそれ以上であることが望ましい。そして、各ガス導入手段はパイプ状のガス導入管で構成され、その側面には一列または複数列のガス放出口が開けられている。ガス導入管を構成する材質としては、マイクロ波プラズマ中で損傷を受けることがないものが好適に用いられる。具体的には、ステンレススチール、ニッケル、チタン、ニオブ、タンタル、タングステン、バナジウム、ミリブデンなど耐熱性金属、および、これらをアルミナ、窒化ケイ素、石英などのセラミックス上に溶射処理などをしたもの、そして、アルミナ、窒化ケイ素、石英などのセラミックス単体および複合体で構成されるものなどを挙げることができる。

【0146】ガス導入手段は、成膜空間の一部を形成する長尺基板の幅方向と平行に配設され、ガス放出口は長尺基板に向けられている。

【0147】マイクロ波放電手段に導入されるマイクロ波電力はそれぞれ、マイクロ波電力が長尺基板（帯状部材）上の堆積膜の堆積速度を制限する範囲で適宜制御される。各原料ガス流量をパラメータとして、長尺基板上の堆積速度とマイクロ波電力との関係を実験で求めた結果の一例を図16（A）、（B）にそれぞれ示す。図16（A）、（B）より、各原料ガス流量において、マイクロ波電力の低電力域で、堆積速度が直線的に上昇する領域（すなわち、マイクロ波電力制限領域）が存在することがわかる。なお、実験条件などの詳細については後述する。

【0148】3個のマイクロ波放電手段はそれぞれ、長尺基板の幅方向を平行な方向に向けられたマイクロ波アプリケーション手段を長尺基板の長手方向に順に配設してなり、マイクロ波エネルギーをマイクロ波アプリケーション手段を介して長尺基板の通過する成膜空間内に放射する構造になっている。そして、マイクロ波アプリケーション手段は、具体的には、マイクロ波伝送用導波管の先端部分にマイクロ波透過性部材を、気密保持が可能な状態に取り付けたものが好ましく用いられる。そして、マイクロ波アプリケーション手段は、マイクロ波伝送用導波管と同一規格のものであってもよいし、他の規格のものであってもよい。また、マイクロ波アプリケーション手段中でのマイクロ波の伝送モードは、成膜空間でのマイクロ波エネルギーの伝送を効率よく行わせしめ、かつ、マイクロ波プラズマを安定して生起、維持、制御せしめる上で、単一モードとなるように、マイクロ波アプリケーションの寸法および形状などが設計されるのが望ましい。ただし、複数モードが伝送されるようなものであっても、使用する原料ガス、圧力およびマイクロ波電力などのマイクロ波プラズマ生起条件を適宜選択することによって使用することもできる。単一モードとなるように設計される場合の伝送モードとしては、たとえば、TE₁₀モード、TE₁₁モード、eH₁モード、TM₁₁モード、TM₀₁モードなどを挙げることができるが、好ましくはTE₁₀モード、T

38

10

20

30

40

【0153】さらに、長尺基板の長さについては、特に制限されることなく、ロール状に巻き取られる程度の長さであってもよく、長尺のものを溶接などによってさらに長尺化したものであってもよい。

【0155】もちろん、長尺基板が金属などの電気導電性のものであっても、長波長光の基板表面上での反射率を向上させたり、基板材質と堆積膜との間での構成元素の相互拡散を防止したり短絡防止用の干渉層とするなどの目的で異種の金属層などを長尺基板上の堆積膜が形成される側に設けてもよい。また、長尺基板が比較的透明であって、長尺基板の側から光入射を行う層構成の太陽電池とする場合には、透明導電性酸化物や金属薄膜などの導電性薄膜をあらかじめ堆積形成しておくことが望ましい。

【0157】次に、本発明の第2の堆積膜形成方法をより詳細に説明するために、図面を参照して説明する。

【0158】図17は、本発明の第2の堆積膜形成方法の一実施例が実現可能な堆積膜形成装置300の構成を示す概略断面図であり、図18は、図17に示した各成膜空間302₁～302₃の構成を示す概略斜視図である。

50

される帯状の長尺基板1は、真空容器301の図示左側（すなわち、搬入側）の側壁に取り付けられた第1のガスゲート321を経て真空容器301内に導入され、第1の成膜空間302₁と第2の成膜空間302₂と第3の成膜空間302₃とをそれぞれ貫通し、真空容器301の図示右側（すなわち、搬出側）の側壁に取り付けられた第2のガスゲート322を通して真空容器301の外部に排出される。第1および第2のガスゲート321、322には、ゲートガスを供給するための第1および第2のゲートガス供給管323、324がそれぞれ接続されている。帯状の長尺基板1は、搬入側の第1のガスゲート321に接続された基板送出容器（不図示）から、搬出側の第2のガスゲート322に接続された基板巻取容器（不図示）に向けて、連続的に移動させられる。また、真空容器301には、真空容器301内を直接排気するための排気管（不図示）が取り付けられており、排気管は真空ポンプなどの排気手段（不図示）に接続されている。

【0160】第1乃至第3の成膜空間302₁～302₃には、第1乃至第3のアプリケーション303₁～303₃が、帯状の長尺基板1の幅方向に平行に、かつ、帯状の長尺基板1の移動方向に沿って並ぶようにそれぞれ取り付けられている。第1乃至第3のアプリケーション303₁～303₃は、第1乃至第3の成膜空間302₁～302₃内にマイクロ波エネルギーをそれぞれ導入するためのものであり、第1乃至第3の導波管304₁～304₃を介してマイクロ波電源（不図示）にそれぞれ接続されている。また、第1乃至第3のアプリケーション303₁～303₃の第1乃至第3の成膜空間302₁～302₃への取り付け部位はそれぞれ、マイクロ波を透過する材料からなる第1乃至第3のマイクロ波導入窓305₁～305₃となっている。

【0161】また、第1乃至第3の成膜空間302₁～302₃の底面には、図18に示すように、原料ガスを導入するための第1乃至第3のガス導入手段306₁～306₃がそれぞれ取り付けられており、また、第1乃至第3のアプリケーション303₁～303₃と互に対向する側（すなわち、図18図示手前側）の側壁には、第1乃至第3の排気パンチングボード307₁～307₃がそれぞれ取り付けられている。第1乃至第3のガス導入手段306₁～306₃の表面には、原料ガスを放出するための多数のガス放出孔が設けられている。第1乃至第3のガス導入手段306₁～306₃は、第1乃至第3のガス供給管308₁～308₃を介してガスポンプなどの原料ガス供給源（不図示）にそれぞれ接続されている。また、第1および第2の排気管309₁、309₂は、第1および第2の排気スロットルバルブ310₁、310₂を介して真空ポンプなどの排気手段（不図示）にそれぞれ接続されている。

【0162】真空容器301の、帯状の長尺基板1を挟んで第1乃至第3のアプリケーション303₁～303₃と反対側の部分には、多数の赤外線ランプヒーター311と、赤外線ランプヒーター311からの放射熱を効率よく帯状の長尺基

板1に集中させるためのランプハウス312とが設けられている。また、赤外線ランプヒーター311で加熱された帯状の長尺基板1の温度を監視するための熱電対313が、帯状の長尺基板1に接触して設けられている。

【0163】次に、堆積膜形成装置300の動作について説明する。

【0164】堆積膜形成装置300を貫通するように、搬入側の第1のガスゲート321に接続された基板送出容器から、搬出側の第2のガスゲート322に接続された基板巻取容器にまで、帯状の長尺基板1を張りわたしたのち、第1および第2の排気管309₁、309₂を通じて真空容器301内と第1乃至第3の成膜空間302₁～302₃内とを真空に排気する。所定の真空度に到達したら、第1および第2のゲートガス供給管323、324からゲートガスを第1および第2のガスゲート321、322にそれぞれ供給する。ゲートガスは、主として、真空容器301に取り付けられた第1および第2の排気管309₁、309₂から排気されることになる。

【0165】続いて、熱電対313の出力を監視しながら、各赤外線ランプヒーター311を動作させることにより、帯状の長尺基板1を所定の温度にまで加熱する。そして、第1乃至第3のガス供給管308₁～308₃から第1乃至第3のガス導入手段306₁～306₃に原料ガスを供給し、原料ガスを第1乃至第3の成膜空間302₁～302₃内にそれぞれ放出させる。第1および第3のガス導入手段306₁、306₃に供給される原料ガスはそれぞれ、堆積膜の原料となる物質を一種または複数種類含有しており、また、第2のガス導入手段306₂に供給される原料ガスは、補助ガスとの混合ガスとなっている。その後、第1乃至第3の導波管304₁～304₃を介してマイクロ波電力を第1乃至第3のアプリケーション303₁～303₃に印加したのち、基板送出容器内に設けられた基板送出手段（不図示）と基板巻取容器内に設けられた基板巻取手段（不図示）とをそれぞれ動作させ、帯状の長尺基板1を基板送出容器から基板巻取容器に向けて連続的に移動させる。

【0166】このようにすることで、マイクロ波プラズマによって原料ガスが分解され、帯状の長尺基板1の移動方向の位置によって堆積膜の組成が異なることになる。さらに、第1および第3のアプリケーション303₁、303₃に印加するマイクロ波電力をそれぞれ制御することにより、第1および第3の成膜空間302₁、302₃での帯状の長尺基板1上の堆積速度を制御することが可能となる。その結果、帯状の長尺基板1上の堆積膜の膜厚方向に対する組成制御が可能となる。

【0167】次に、図17に示した堆積膜形成装置300を組込んだ連続堆積膜形成装置400について、図19を参照して説明する。

【0168】連続堆積膜形成装置400は、pin接合を有する半導体素子を帯状の長尺基板1上に形成するのに適したものであり、基板送出容器410と第1の不純物層

形成用真空容器420と堆積膜形成装置430と第2の不純物層形成用真空容器450と基板巻取容器460とが第1乃至第4のガスゲート471~474によって直列に接続された構成となっている。以下、連続堆積膜形成装置400の各構成要素について、簡単に説明する。

【0169】(1) 基板送出容器410

基板送出容器410は、帯状の長尺基板1を格納して、基板巻取容器460に向けて送り出すためのものであり、帯状の長尺基板1が巻かれるポピン411が装着されるようになっている。基板送出容器410は、排気管412を介して排気手段(不図示)に接続されている。排気管412の途中には、基板送出容器410内の圧力を制御するためのスロットルバルブ413が設けられている。基板送出容器410には、圧力計414と、帯状の長尺基板1を加熱するためのヒーター415と、帯状の長尺基板1を支持、搬送するための搬送ローラ416とが設けられている。ポピン411には、帯状の長尺基板1を送り出すための基板送出機構(不図示)が接続されている。

【0170】(2) 第1の不純物層形成用真空容器420

第1の不純物層形成用真空容器420はp型半導体層を形成するためのものであり、排気管421を介して排気手段(不図示)に接続されている。排気管421の途中には、第1の不純物層形成用真空容器420の内圧を制御するためのスロットルバルブ422が設けられている。帯状の長尺基板1は、2本の搬送ローラ423で支持され、さらに、その横幅方向の端部が支持リング424で支持されることにより、第1の不純物層形成用真空容器420の内部では、概ね円筒状の空間の側面を沿うように移動する。そして、この円筒状の空間の中心部には、原料ガス導入管425が設けられており、この円筒状の空間の頂面にあたる部分には、マイクロ波をこの円筒状の空間に導入するためのアプリケーション427が設けられている。なお、アプリケーション427は、マイクロ波電源(不図示)に接続されている。帯状の長尺基板1を加熱するためのヒーター428が、第1の不純物層形成用真空容器420内に設けられている。

【0171】(3) 第2の不純物層形成用真空容器450

第2の不純物層形成用真空容器450は、第1の不純物層形成用真空容器420と同様の構成をしている。

【0172】(4) 基板巻取容器460

基板巻取容器460は、堆積膜が形成された帯状の長尺基板1を巻取るためのものであり、基板送出容器410と同様の構成をしている。ただし、帯状の長尺基板1を巻き取るため、ポピン461には、基板巻取機構(不図示)が接続されている。

【0173】(5) 第1乃至第4のガスゲート471~474
第1乃至第4のガスゲート471~474には、ゲートガスを供給するための第1乃至第4のゲートガス供給管475~478がそれぞれ接続されている。

【0174】次に、連続堆積膜形成装置400の動作につ

いて、pin接合を有する半導体素子を形成する場合を例として説明する。

【0175】帯状の長尺基板1を基板送出容器410から基板巻取容器460に向けて張りわたす。その後、基板送出容器410内と第1の不純物層形成用真空容器420内と堆積膜形成装置430内と第2の不純物層形成用真空容器450内と基板巻取容器460内とをそれぞれ排気したのち、所定の真空度に到達したら、第1乃至第4のガスゲート471~474内にゲートガスをそれぞれ供給する。

【0176】続いて、第1の不純物層形成用真空容器420内に、p型半導体層を形成するための原料ガスを供給し、また、堆積膜形成装置430内に1型半導体層を形成するための原料ガスを供給し、さらに、第2の不純物層形成用真空容器450内に、n型半導体層を形成するための原料ガスを供給する。その後、第1および第2の不純物層形成用真空容器420、450内と堆積膜形成装置430内とにマイクロ波電力をそれぞれ供給するとともに、帯状の長尺基板1を基板送出容器410から基板巻取容器460に向けて移動させることによって、第1および第2の不純物層形成用真空容器420、450内と堆積膜形成装置430内とにおいてプラズマをそれぞれ生起させ、帯状の長尺基板1の上に堆積膜を形成する。

【0177】このとき、帯状の長尺基板1は第1の不純物層形成用真空容器430、堆積膜形成装置430および第2の不純物層形成用真空容器450と連続的に移動するため、帯状の長尺基板1上には、pin接合を有する半導体素子が形成されることになる。なお、堆積膜形成装置430では、上述したように、堆積膜の膜厚方向に対して組成の分布をもたせることができるので、形成された半導体素子の1型半導体層の膜厚方向に対してバンドギャップやフェルミレベルを変化させることができる。

【0178】図17に示した堆積膜形成装置300において、帯状の長尺基板1上に形成される堆積膜の基礎物性を調べるために、帯状の長尺基板1の第1乃至第3の成膜空間302₁~302₃の側面にガラス基板を幅方向および長手方向に任意に設置して、堆積を行った。このとき、第1乃至第3の成膜空間302₁~302₃には、第1乃至第3のガス導入手段306₁~306₃よりSiH₄ガスをそれぞれ導入した。また、第1乃至第3のアプリケーション303₁~303₃のマイクロ波電力を変化させて、マイクロ波プラズマを第1乃至第3の成膜空間302₁~302₃にそれぞれ生起させた。さらに、帯状の長尺基板1の温度は300℃一定に保持し、第1乃至第3の成膜空間302₁~302₃内の圧力はそれぞれ、8mTorrとした。

【0179】図16(A)は、SiH₄流量をパラメータとして帯状の長尺基板1上の堆積速度とマイクロ波電力との相関を測定した結果を示すものである。同図より、各SiH₄流量について、堆積速度がマイクロ波電力に比例して直線的に増加する領域、すなわち、マイクロ波電力の供給量でSiH₄の分解量が制限される結果

として堆積速度が制限を受ける「マイクロ波電力制限領域」の存在が確認できた。さらに、マイクロ波電力を増加させると、堆積速度は飽和して一定値で安定化することがわかった。

【0180】図16(B)は、 SiH_4 ガスに GeH_4 ガスを30%の割合で混合した場合の堆積速度とマイクロ波電力との相関を測定した結果を示すものである。 GeH_4 ガスは SiH_4 ガスに比べて分解しやすいため、 SiH_4 ガスのみの場合に比べて低電力で堆積速度の増加傾向が認められる。また、 SiH_4 ガスのみの場合と同様に、堆積速度がマイクロ波電力によって制限される「マイクロ波電力制限領域」の存在が確認できた。

【0181】図16(A)、(B)より、「マイクロ波電力制限領域」の範囲でマイクロ波電力を適宜調整することにより、帯状の長尺基板1上の堆積膜の堆積速度を制限することが可能となることがわかった。そして、帯状の長尺基板1の移動方向に沿って帯状の長尺基板1の幅方向と平行に配設された第1乃至第3のアプリケーションゲート303₁~303₃へ導入するマイクロ波電力を適宜調整することにより、第1乃至第3の成膜空間302₁~302₃を経て堆積される堆積膜の総膜厚を一定とすることができるとともに、膜厚方向に任意に組成制御された堆積膜を所望の膜厚で堆積することができる。

【0182】次に、連続堆積膜形成装置400を用いて図10に示した層構成の太陽電池200を作成した場合の効果について説明する。

【0183】1型半導体層204に微量に添加する不純物の濃度を膜厚方向に変化させることにより、導電型を1型としたまま、1型半導体層204のフェルミレベルに変化をもたせることができる。図20(A)~(D)に、図14(A)に示したバンドギャッププロファイルを有する(すなわち、バンドギャップが変化しない)1型半導体層204におけるフェルミレベルの変化の様子(フェルミレベルプロファイル)の具体例を示す。なお、図中→印は光の入射側を表わしている。

【0184】図20(A)は、不純物の添加を行わない1型半導体層204のフェルミレベルプロファイルである。これに対して、図7(B)に示したものは、光の入射側のフェルミレベルが価電子帯寄りであり、徐々にフェルミレベルが伝導帯によるタイプのものであり、光発生キャリアの再結合を防ぎ、キャリアの走行性を高めるのに効果がある。図7(C)に示したものは、光の入射側よりフェルミレベルが徐々に価電子帯に寄るタイプのものであり、光の入射側にn型半導体層を設けた場合に、図7(B)の場合と同様の効果がある。図7(D)に示したものは、光の入射側よりほぼ連続的にフェルミレベルが価電子帯より伝導帯に変化しているタイプのものである。

【0185】以上は、バンドギャップが一定の場合の例であるが、図14(B)~(D)にそれぞれ示すバンド

ギャッププロファイルの場合においても、同様にフェルミレベルを制御することができる。バンドギャッププロファイルおよびフェルミレベルプロファイルの設計を適宜行うことにより、光電変換効率の高い太陽電池を作成することができる。特に、バンドギャッププロファイルおよびフェルミレベルプロファイルの制御は、図12に示したタンデム型の太陽電池220の1型半導体層223₂、224₂、および、図13に示したトリプル型の太陽電池230の1型半導体層233₂~235₂に適用されるのが望ましい。

【0186】次に、本発明の第2の堆積膜形成方法の各種実施例および各種比較例について、具体的数値をあげて説明する。

【0187】〔実施例B1〕図17に示した堆積膜形成装置300を用い、搬入側の第1のガスゲート321に基板送出容器(不図示)を接続するとともに、搬出側の第2のガスゲート322に、基板巻取容器(不図示)を接続した。なお、基板送出容器には、帯状の長尺基板1を送り出すための基板送出機構(不図示)が設けられており、基板巻取容器には、帯状の長尺基板1を巻き取るための基板巻取機構(不図示)が設けられている。

【0188】ステンレス(SUS304BA)からなる帯状の長尺基板1(幅40cm×長さ200m×厚さ0.125mm)を十分に脱脂、洗浄したのち、帯状の長尺基板1を巻いたボビン(不図示)を基板送出容器に装着した。その後、帯状の長尺基板1を、搬入側の第1のガスゲート1321と第1乃至第3の成膜空間302₁~302₃と搬出側の第2のガスゲート322とを介して基板巻取容器まで通したのち、張力調整を行って、帯状の長尺基板1がたるまないようにした。その後、基板送出容器内と真空容器301内と第1乃至第3の成膜空間302₁~302₃内と基板巻取容器内とをメカニカルブースターポンプ(不図示)またはロータリーポンプ(不図示)でそれぞれ荒引きしたのち、油拡散ポンプ(不図示)によって 5×10^{-6} Torr以下の高真空にまでそれぞれ排気した。その後、各赤外線ランプヒーター311を点灯させて、熱電対313の出力を監視しつつ、帯状の長尺基板1の表面温度が300℃になるように温度制御を行い、加熱、脱ガスを行った。

【0189】十分に脱ガスが行われたところで、表B1に示す形成条件により、第1および第2の排気管309₁、309₂に接続された油拡散ポンプ(不図示)を動作させながら、第1乃至第3のガス導入手段306₁~306₃(図18参照)から堆積膜形成用の原料ガスを第1乃至第3の成膜空間302₁~302₃内にそれぞれ導入した。同時に、ゲートガスとして、流量が300sccmの H_2 ガスを、第1および第2のゲートガス供給管323、324から第1および第2のガスゲート421、422にそれぞれ供給するとともに、ゲートガスを、真空容器301に直接接続された第1および第2の排気管309₁、309₂と基板送出容器と基板巻

取容器とを介して排気した。この状態で、第1乃至第3の成膜空間302₁～302₃内の圧力を8mTorrにそれぞれ保持した。

*【0190】
【表7】

*

表B1. 形成条件

原料ガスの種類 および流量	第1のガス導入手段306 ₁	SiH ₄ : 200 sccm
	第2のガス導入手段306 ₂	SiH ₄ : 150 sccm GeH ₄ : 50 sccm
	第3のガス導入手段306 ₃	SiH ₄ : 200 sccm
マイクロ波電力	第1のアプリケータ303 ₁	400W
	第2のアプリケータ303 ₂	300W
	第3のアプリケータ303 ₃	200W

第1乃至第3の成膜空間302₁～302₃内の圧力が安定したところで、第1乃至第3の導波管304₁～304₃および第1乃至第3のアプリケータ303₁～303₃を介してマイクロ波電源（不図示）より、周波数2.45GHzのマイクロ波を第1乃至第3の成膜空間302₁～302₃内にそれぞれ導入して、第1乃至第3の成膜空間302₁～302₃内でマイクロ波グロー放電を生起させ、プラズマを発生させた。

【0191】続いて、基板送出容器から基板巻取容器に向け（すなわち、図17の図示矢印方向に）、帯状の長尺基板1の移動を開始した。長尺基板1の移動速度は、100cm/minとした。10分間にわたり、帯状の長尺基板1を連続的に移動させつつ、帯状の長尺基板1上に、1型のa-SiGe:Hからなる堆積膜の形成を行った。

【0192】なお、帯状の長尺基板1は長さ200mと長尺であるため、実施例B1を実施したのち、帯状の長尺基板1を堆積膜形成装置300に装着したまま、後述する実施例B2～実施例B4を連続して実施し、実施例B1～実施例B4で形成された堆積膜が同一の帯状の長尺基板1上にその移動方向に対して順次出現するようにした。実施例B1～実施例B4に関するすべての堆積膜の形成が終了したら、帯状の長尺基板1を冷却させたのち、長尺基板1を堆積膜形成装置300から取り出した。

【0193】実施例B1で形成された堆積膜について膜厚分布を測定したところ、帯状の長尺基板1の幅方向および長手方向に関し、膜厚のばらつきは5%以内に収まっていた。また、堆積膜の形成速度を算出したところ、平均95Å/secであった。

【0194】続いて、帯状の長尺基板1の、実施例B1でa-SiGe:Hからなる堆積膜が形成された部分について、任意に6ヶ所を選んで切り出し、2次イオン質量分析計（SIMS：CAMECA社製、Imf-3

型）を用いて、深さ方向の元素分布を測定した。図21に、深さ方向の元素分布の測定結果を示す。なお、図21の横軸は時間を表わしているが、2次イオン質量分析においては経過時間と深さが比例するので、図21の横軸を表面からの深さと考えて差し支えない。図21より、形成された堆積膜のバンドギャッププロファイルは、図14（D）に示したような帯状の長尺基板1の堆積膜の表面側にバンドギャップの極小点があるものとなっていることがわかった。また、金属中水素分析計（堀場製作所製、EMGA-1100型）を用いて、堆積膜中の全水素を定量したところ、16±2原子%であった。

【0195】次に、バンドプロファイルの制御のため取り出し時の堆積膜の膜厚を変化させないように、第1乃至第3のアプリケータ303₁～303₃の電力制御領域であるマイクロ波電力をそれぞれ300Wとした他は表B1に示した形成条件で堆積膜の堆積を行ったところ、取り出し時の膜厚は変わらないことがわかった。また、2次イオン質量分析計で深さ方向の元素分布を測定したところ、Geのイオン強度は膜厚中心付近で極大となっていることがわかった。

【0196】また、第1乃至第3のアプリケータ303₁～303₃のマイクロ波電力をそれぞれ電力制限領域の400W、300W、200Wとした他は表B1に示した形成条件で堆積膜の堆積を行ったところ、取り出し時の帯状の長尺基板1上の堆積膜の膜厚は変わらないことがわかった。また、Geのイオン強度は堆積膜の基板側で極大となっていることがわかった。

【0197】〔実施例B2〕上述した実施例B1による堆積膜の形成が終わったのち、堆積膜形成用の原料ガスとゲートガスとの導入をいったん中止し、第1乃至第3の成膜空間302₁～302₃内を5×10⁻⁶Torrまでそれぞ

れ排気した。その後、実施例B1と同様に、ゲートガスを供給し、表B2に示す形成条件で、帯状の長尺基板1上にI型のa-SiC:Hからなる堆積膜を連続的に形成した。このとき、帯状の長尺基板1の移動速度は95 cm/minとした。また、堆積膜の形成中は、第1乃至第3の成膜空間302₁~302₃内の圧力を12mTorrにそれぞれ保持した。

表B2. 形成条件

原料ガスの種類 および流量	第1のガス導入手段306 ₁	SiH ₄ : 200 sccm
	第2のガス導入手段306 ₂	SiH ₄ : 200 sccm
	第3のガス導入手段306 ₃	SiH ₄ : 160 sccm CH ₄ : 40 sccm
マイクロ波電力	第1のアプリケータ303 ₁	300W
	第2のアプリケータ303 ₂	300W
	第3のアプリケータ303 ₃	300W

実施例B1と同様に、実施例B2についての堆積膜の形成がすべて終了したのち、実施例B2で形成された堆積膜について、その膜厚の分布のばらつきを調べたところ、5%以内に収まっていた。また、堆積膜の形成速度を算出したところ、平均80Å/secであった。

【0199】続いて、実施例B1と同様に、実施例B2でa-SiC:Hからなる堆積膜が形成された部分について、任意に6ヶ所を選んで切り出し、深さ方向の元素分布を測定した。図22(A)に、深さ方向の元素分布の測定結果を示す。図22(A)より、形成された堆積膜のバンドギャッププロファイルは、図14(C)に示したような帯状の長尺基板1の堆積膜の表面側でバンドギャップが最大となり深さ方向に対して単調に減少していくものであることがわかった。また、堆積膜中の全水素を定量したところ、14±2原子%であった。

【0200】次に、バンドプロファイルの制御を行った。取り出し時の堆積膜の膜厚を変化させないように、第1乃至第3のアプリケータ303₁~303₃のマイクロ波電力をそれぞれ200W, 300W, 400Wとした他は表B2に示した形成条件で堆積膜の堆積を行うとともに、第1乃至第3のアプリケータ303₁~303₃のマイクロ波電力をそれぞれ400W, 300W, 200Wとした

*至第3の成膜空間302₁~302₃内の圧力を12mTorrにそれぞれ保持した。

【0198】

【表8】

他は表B2に示した形成条件で堆積膜の堆積を行った。その結果、取り出し時の帯状の長尺基板1上の堆積膜の膜厚は、いずれの場合にも変わらないことがわかった。また、C⁻のイオン強度は、前者については図22(B)図示破線で示すプロファイルとなり、後者については図22(B)図示一点鎖線で示すプロファイルとなることがわかった。

【0201】〔実施例B3〕上述した実施例B1および実施例B2による堆積膜の形成が終わったのち、堆積膜形成用の原料ガスとゲートガスとの導入をいったん中止し、第1乃至第3の成膜空間302₁~302₃内を5×10⁻⁶Torrまでそれぞれ排気した。その後、実施例B1と同様に、ゲートガスを供給し、表B3に示す形成条件で、帯状の長尺基板1上に、不純物としてBを含むa-Si:Hからなる堆積膜を連続的に形成した。このとき、帯状の長尺基板1の移動速度を95 cm/minとした。また、堆積膜の形成中は、第1乃至第3の成膜空間302₁~302₃内の圧力を5mTorrにそれぞれ保持した。

【0202】

【表9】

表B3. 形成条件

原料ガスの種類 および流量	第1のガス導入手段306 ₁	SiH ₄ : 200 sccm
	第2のガス導入手段306 ₂	SiH ₄ : 200 sccm
	第3のガス導入手段306 ₃	SiH ₄ : 200 sccm BF ₃ (H ₂ 希釈50ppm) : 5 sccm
マイクロ波電力	第1のアプリケータ303 ₁	300W
	第2のアプリケータ303 ₂	300W
	第3のアプリケータ303 ₃	300W

実施例B1および実施例B2と同様に、実施例B3についての堆積膜の形成がすべて終了したのち、実施例B3で形成された堆積膜についてその膜厚の分布のばらつきを調べたところ、5%以内に収まっていた。また、堆積膜の形成速度を算出したところ、平均110Å/secであった。

【0203】続いて、実施例B1と同様に、実施例B3でa-Si:Hからなる堆積膜が形成された部分について、任意に6ヶ所を選んで切り出し、深さ方向の元素分布を測定した。図23に、深さ方向の元素分布の測定結果を示す。図23より、形成された堆積膜のフェルミレベルプロファイルは、図20(B)に示したような帯状の長尺基板1の堆積膜の表面側でフェルミレベルが価電子帯に最も近づき深さ方向に単調に減少していくものとなっていることがわかった。また、堆積膜中の全水素を定量したところ、18±2原子%であった。

【0204】次に、フェルミレベルプロファイルの制御を行った。取り出し時の堆積膜の膜厚を変化させないように、第1乃至第3のアプリケータ303₁~303₃のマイクロ波電力をそれぞれ200W、300W、400Wとした他は表B3に示した形成条件で堆積膜の堆積を行うとともに、第1乃至第3のアプリケータ303₁~303₃のマイ

クロ波電力をそれぞれ400W、300W、200Wとした他は表B3に示した形成条件で堆積膜の堆積を行った。その結果、取り出し時の帯状の長尺基板1上の堆積膜の膜厚は、いずれの場合にも変わらないことがわかった。また、B⁻のイオン強度は、前者については図23図示破線で示すプロファイルとなり、後者については図23図示一点鎖線で示すプロファイルとなることがわかった。

【0205】〔実施例B4〕上述した実施例B1~実施例B3による堆積膜の形成が終ったのち、堆積膜形成用の原料ガスとゲートガスとの導入をいったん中止し、第1乃至第3の成膜空間302₁~302₃内を5×10⁻⁶Torrまでそれぞれ排気した。その後、実施例B1と同様に、ゲートガスを供給し、表B4に示す形成条件で、帯状の長尺基板1上に、1型のa-SiGe:Hからなる堆積膜を連続的に形成した。このとき、帯状の長尺基板1の移動速度を95cm/minとした。また、堆積膜の形成中は、第1乃至第3の成膜空間302₁~302₃内の圧力を7mTorrにそれぞれ保持した。

【0206】

【表10】

表B4. 形成条件

原料ガスの種類 および流量	第1のガス導入手段306 ₁	SiH ₄ : 200 sccm
	第2のガス導入手段306 ₂	SiH ₄ : 200 sccm
	第3のガス導入手段306 ₃	SiH ₄ : 160 sccm GeH ₄ : 50 sccm
マイクロ波電力	第1のアプリケータ303 ₁	300W
	第2のアプリケータ303 ₂	300W
	第3のアプリケータ303 ₃	300W

実施例B1, 実施例B2および実施例B3と同様に、実施例B4についての堆積膜の形成がすべて終了したのち、実施例B4で形成された堆積膜についてその膜厚の分布のばらつきを調べたところ、5%以内に収まっていた。また、堆積膜の形成速度を算出したところ、平均9

5 Å/secであった。
【0207】続いて、実施例D1と同様に、実施例D4でa-Si:Hからなる堆積膜が形成された部分について、任意に6ヶ所を選んで切り出し、深さ方向の元素分布を測定した。図24に、深さ方向の元素分布の測定結果を示す。図24より、形成された堆積膜のバンドギャッププロファイルは、図14(B)に示したような帯状の長尺基板1の堆積膜の表面側でバンドギャップが最小となり深さ方向に対して直線的に増大していくものであることがわかった。また、堆積膜中の全水素を定量した

ところ、1.5±2原子%であった。
【0208】次に、バンドプロファイルの制御を行った。取り出し時の堆積膜の膜厚を変化させないように、第1乃至第3のアプリケータ303₁~303₃のマイクロ波電力をそれぞれ200W, 300W, 400Wとした他は表B4に示した形成条件で堆積膜の堆積を行うとともに、第1乃至第3のアプリケータ303₁~303₃のマイクロ波電力をそれぞれ400W, 300W, 200Wとした他は表B4に示した形成条件で堆積膜の堆積を行った。その結果、取り出し時の帯状の長尺基板1上の堆積膜の膜厚は、いずれの場合にも変わらないことがわかった。また、Ge⁻のイオン強度は、前者については図24図示破線で示すプロファイルとなり、後者については図24図示一点鎖線で示すプロファイルとなることがわかった。

【0209】〔実施例B5〕図19に示した連続堆積膜形成装置400を用いて、図10に示した層構成のアモルファスシリコン系の太陽電池200を作成した。作成した太陽電池200は単一のp-i-n接合を有し、i型半導体層204におけるバンドギャッププロファイルは図14

(D)に示したものである。

【0210】上述した実施例B1で使用了のと同様の、SUS430BAからなる帯状の長尺基板1(基板201)を、連続スパッタ装置(不図示)に装着し、Ag電極(Ag純度:99.99%)をターゲットとして、帯状の長尺基体1上に厚さ1000ÅのAg薄膜をスパッタ蒸着した。さらに、ZnO(ZnO純度:99.99%)電極をターゲットとして、厚さ1.2μmのZnO薄膜をAg薄膜の上にスパッタ蒸着して、帯状の長尺基板1上に下部電極202を形成した。

【0211】続いて、下部電極202が形成された帯状の長尺基板1を基板送出容器410に装着したのち、第1の不純物層形成用真空容器420と堆積膜形成装置430と第2の不純物層形成用真空容器450とを介して基板巻取容器450まで帯状の長尺基板1を通した。そして、帯状の長尺基板1がたるまないように、帯状の長尺基板1の張力を調整したのち、実施例B1同様に、基板送出容器460内と第1および第2の不純物層形成用真空容器420, 450内と堆積膜形成装置430内と基板巻取容器460内とを5×10⁻⁴Torrまでそれぞれ排気した。

【0212】続いて、帯状の長尺基板1を真空送出容器410から真空巻取容器460に向けて連続的に移動させながら、帯状の長尺基板1上に、第1の不純物層形成用真空容器420でn型半導体層203を形成し、堆積膜形成装置30でi型半導体層204を形成し、第2の不純物層形成用真空容器450でp型半導体層205を順次形成した。表B8に、n型半導体層203とp型半導体層205との形成条件を示す。また、i型半導体層204の形成条件は、実施例B1においてiのa-SiGe:Hからなる堆積層を形成する場合と同じにした。n型半導体層203とi型半導体層204とp型半導体層205の形成は、第1および第2の不純物層形成用真空容器420, 450の内部と堆積膜形成装置430の内部とでマイクロ波グロー放電を生起させ、グロー放電によるプラズマが安定したのち、帯状の長尺基板1を移動速度95cm/minで移動させる

ことにより行った。なお、表B5の成膜領域の長さの欄に、第1および第2の不純物層形成用真空容器420、450内において、マイクロ波グロー放電が発生している領域*

*における帯状の長尺基板1の移動方向の長さを示した。

【0213】

【表11】

表B5. 形成条件

	n型半導体層	p型半導体層
原料ガスの種類 および流量	SiH ₄ : 40 sccm H ₂ : 400 sccm PH ₃ / H ₂ (1%希釈) : 200 sccm	SiH ₄ : 20 sccm H ₂ : 500 sccm BF ₃ / H ₂ (1%希釈) : 100 sccm
マイクロ波電力	600W×2	700W×2
成膜領域の長さ	直径12cmの円筒面のうち 周長で36cm	直径12cmの円筒面のうち 周長で36cm
基板温度	290℃	270℃
圧力	40mTorr	40mTorr

帯状の長尺基板1の全長(200m)のすべてにわたってn型半導体層203とi型半導体層204とp型半導体層205とを形成したのち、帯状の長尺基板1を冷却させてから連続堆積膜形成装置400から取り出した。その後、p型半導体層205上に、透明電極206と集電電極207とを形成し、帯状の太陽電池200を完成させた。

【0214】続いて、連続モジュール化装置(不図示)を用いて、作成した太陽電池200を、大きさが36cm×22cmの多数の太陽電池モジュールに加工した。加工した太陽電池モジュールについて、AM値が1.5でエネルギー密度100mW/cm²の疑似太陽光を用いて特性評価を行ったところ、平均フィルファクター=60%、平均光電変換効率=7.7%であった。

【0215】【比較例B1】第1乃至第3のアプリケーションタ303₁~303₃のマイクロ波電力をそれぞれ電力制限領域の300W、300W、300Wとしたところ、得られた太陽電池の膜厚は変わらず、平均フィルファクター=58%および平均光電変換効率=7.0%であった。

【0216】【比較例B2】第1乃至第3のアプリケーションタ303₁~303₃のマイクロ波電力をそれぞれ電力制限領域の400W、300W、200Wとしたところ、得られた太陽電池の膜厚は変わらず、平均フィルファクター=57%および平均光電変換効率=6.9%であった。

【0217】実施例B5、比較例B1および比較例B2より、第1乃至第3の成膜空間302₁~302₃の堆積密度を電力制限領域の範囲内で制御することによって、太陽電池特性の最適化が図れることが実証された。

【0218】【実施例B6】実施例B5においては、i型半導体層204として、a-SiGe:H堆積膜を用い

たが、本実施例では、a-SiGe:Hの代わりにa-SiC:Hを用いて太陽電池を作成したのち、太陽電池モジュールに加工した。かかるi型半導体層204を実施例B2と同様の形成条件で堆積させる以外は、形成条件は実施例B1と同様にした。なお、i型半導体層204は、図14(C)に示したようなバンドギャッププロファイルとなっている。

【0219】加工した太陽電池モジュールについて、実施例B5と同様の特性の評価を行ったところ、平均フィルファクター=58%および平均光電変換効率=7.0%であった。

【0220】【比較例B3】第1乃至第3のアプリケーションタ303₁~303₃のマイクロ波電力をそれぞれ電力制限領域の200W、300W、400Wとしたところ、得られた太陽電池の膜厚は変わらず、平均フィルファクター=57%および平均光電変換効率=6.8%であった。

【0221】【比較例B4】第1乃至第3のアプリケーションタ303₁~303₃のマイクロ波電力をそれぞれ電力制限領域の400W、300W、200Wとしたところ、得られた太陽電池の膜厚は変わらず、平均フィルファクター=56%および平均光電変換効率=6.6%であった。

【0222】実施例B6、比較例B3および比較例B4より、第1乃至第3の成膜空間302₁~302₃の堆積密度を電力制限領域の範囲内で制御することによって、太陽電池特性の最適化が図れることが実証された。

【0223】【実施例B7】本実施例では、a-SiGe:Hの代わりにa-Si:Hを用いて太陽電池200を作成し、太陽電池モジュールに加工した。このとき、i型半導体層204を実施例B3と同様の形成条件で堆積さ

55

せる以外は実施例B5と同様にして、太陽電池200を作成した。なお、1型半導体層204は、図20(B)に示したようなフェルミレベルプロファイルとなるようにした。

【0224】加工した太陽電池モジュールについて、実施例B5と同様の特性の評価を行ったところ、平均ファクター＝70%および平均光電変換効率＝8.2%以上であった。

【0225】〔比較例B5〕第1乃至第3のアプリケーション303₁～303₃のマイクロ波電力をそれぞれ電力制限領域の200W, 300W, 400Wとしたところ、得られた太陽電池の膜厚は変わらず、平均ファクター＝69%および平均光電変換効率＝8.0%であった。

【0226】〔比較例B6〕第1乃至第3のアプリケーション303₁～303₃のマイクロ波電力をそれぞれ電力制限領域の400W, 300W, 200Wとしたところ、得られた太陽電池の膜厚は変わらず、平均ファクター＝69%および平均光電変換効率＝8.0%であった。

【0227】実施例B7, 比較例B5および比較例B6より、第1乃至第3の成膜空間302₁～302₃の堆積密度を電力制限領域の範囲内で制御することによって、太陽電池特性の最適化が図れることが実証された。

【0228】〔実施例B8〕図12に示した、二組のpin接合を積層した構成のアモルファスシリコン系の太陽電池220を作成し、太陽電池モジュールに加工した。作成にあたっては、二組のpin接合を形成できるように、図19に示した連続堆積膜形成装置400の第2の不純物層形成用真空容器450と基板巻取容器460との間に、連続堆積膜形成装置400の第1の不純物層形成用真空容器420, 堆積膜形成装置430および第2の不純物層形成用真空容器450を順次直列に接続したものを挿入した構成の装置を用いた。

【0229】帯状の長尺基板1としては、実施例B1と同様のものを使用した。また、二組のpin接合のうち、光の入射側から遠い方の第1のpin接合223は実施例B5でのpin接合と同じ形成条件で形成し、光の入射側に近い方の第2のpin接合224は実施例B7でのpin接合と同じ形成条件で形成した。第1および第2のpin接合223, 224を形成したのち、実施例B5と同様の工程により、太陽電池モジュールとした。

【0230】加工した太陽電池モジュールについて、実施例B5と同様の特性の評価を行ったところ、10.8%以上の光電変換効率を得られ、各太陽電池モジュール間の特性のばらつきも5%以内に収まっていた。また、連続200回の繰り返し曲げ試験後においても、特性の劣化は認められず、堆積膜の剥離も起こらなかった。さらに、疑似太陽光を連続500時間照射したのちの光電変換効率の変化率は、7.8%以内に収まっていた。この太陽電池モジュールを使用することにより、出力5kWの電力供給システムを構成することができた。

56

【0231】〔実施例B9〕図12に示した、二組のpin接合を積層した構成のアモルファスシリコン系の太陽電池220を作成し、太陽電池モジュールに加工した。作成にあたっては、第1のpin接合223は実施例B7でのpin接合と同じ形成条件で形成し、第2のpin接合224は実施例B6でのpin接合と同じ形成条件で形成した。また、光の入射側に近い方の第2のpin接合224は、実施例B7のpin接合と同じ形成条件で形成したこと以外は、実施例B8と同様にした。

10 【0232】加工した太陽電池モジュールについて、実施例B5と同様の特性の評価を行ったところ、10.3%以上の光電変換効率を得られ、各太陽電池モジュール間の特性のばらつきも5%以内に収まっていた。また、連続200回の繰り返し曲げ試験後においても、特性の劣化は認められず、堆積膜の剥離も起こらなかった。さらに、疑似太陽光を連続500時間照射したのちの光電変換効率の変化率は、7.8%以内に収まっていた。この太陽電池モジュールを使用することにより、出力5kWの電力供給システムを構成することができた。

20 【0233】〔実施例B10〕図13に示した、三組のpin接合を積層した構成のアモルファスシリコン系の太陽電池230を作成し、太陽電池モジュールに加工した。作成にあたっては、三組のpin接合を形成できるように、図19に示した連続堆積膜形成装置400の第2の不純物層形成用真空容器450と基板巻取容器460との間に、連続堆積膜形成装置400の第1の不純物層形成用真空容器420, 堆積膜形成装置430, 第2の不純物層形成用真空容器450, 第1の不純物層形成用真空容器420, 堆積膜形成装置430および第2の不純物層形成用真空容器450を順次直列に接続したものを挿入した構成の装置を用いた。

30 【0234】帯状の長尺基板1としては、実施例B1と同様のものを使用した。また、三組のpin接合のうち、光の入射側から遠い方の第1のpin接合233は実施例B5でのpin接合と同じ形成条件で形成し、第2のpin接合234は実施例B7でのpin接合と同じ形成条件で形成し、光の入射側に近い方の第3のpin接合235は実施例B6でのpin接合と同じ形成条件で形成した。第1乃至第3のpin接合233～235を形成したのち、実施例B8と同様の工程により、太陽電池モジュールとした。

40 【0235】加工した太陽電池モジュールについて、実施例B5と同様の特性の評価を行ったところ、11.5%以上の光電変換効率を得られ、各太陽電池モジュール間の特性のばらつきも5%以内に収まっていた。また、連続200回の繰り返し曲げ試験後においても、特性の劣化は認められず、堆積膜の剥離も起こらなかった。さらに、疑似太陽光を連続500時間照射したのちの光電変換効率の変化率は、7.4%以内に収まっていた。この太陽電池モジュールを使用することにより、出力5kW

Wの電力供給システムを構成することができた。

【0236】以上、本発明の第2の堆積膜形成方法の各実施例について、主として、アモルファスシリコン系の太陽電池を作成する場合について説明してきたが、本発明の第2の堆積膜形成方法は、アモルファスシリコン系の太陽電池以外の、大面積あるいは長尺であることが要求される薄膜半導体素子を形成する場合にも、好適に用いられるものである。このような薄膜半導体素子として、たとえば、液晶ディスプレイの画素を駆動するための薄膜トランジスタ(TFT)や、密着型イメージセンサ用の光電変換素子およびスイッチング素子などが挙げられる。これら薄膜半導体素子は画像入出力装置の主要な部品として使用されることが多く、本発明の第2の堆積膜形成方法を実施することにより、画像入出力装置がさらに広く普及することが期待されている。

【0237】C、第3の堆積膜形成方法および堆積膜形成装置について

本発明の第3の堆積膜形成方法は、プラズマCVD法により、成膜空間を有する真空容器内で、帯状の長尺基板上に連続的に堆積膜を形成するときに、長尺基板をその長手方向に連続的に移動移動貫通させて、長尺基板を成膜空間の側壁の一つとし、堆積膜の原料となる物質を複数種類含有する原料ガスを成膜空間内に複数箇所から導入し、成膜空間内の長尺基板の移動方向に、複数箇所からプラズマを生起させ、成膜空間の長尺基板の搬入側および搬出側の少なくとも一方で所定の範囲にわたって堆積膜の形成を部分的に遮断する。

【0238】図25は、本発明の第3の堆積膜形成方法が実現可能な堆積膜形成装置の一実施例を示す概略構成図である。

【0239】堆積膜形成装置600は、概ね直方体形状の真空容器601と、真空容器601内に設けられた成膜容器602を含む。真空容器601と成膜容器602とはそれぞれ、金属製であって、接地されている。堆積膜が形成される帯状の長尺基板1は、真空容器601の図示左側(すなわち、搬入側)の側壁に取り付けられた第1のガスゲート621を経て真空容器601内に導入され、成膜容器602を貫通して、真空容器601の図示右側(すなわち、搬出側)の側壁に取り付けられた第2のガスゲート622

(不図示)を通して真空容器601の外に排出される。帯状の長尺基板1は、搬入側の第1のガスゲート621に接続された基板送出容器(不図示)から搬出側の第2のガスゲートに接続された基板巻取容器(不図示)に向けて、連続的に移動させられる。また、真空容器601には、真空容器601内を直接排気するための真空ポンプなどの排気手段(不図示)に接続された排気管(不図示)が取り付けられている。

【0240】成膜容器602には、第1乃至第3のアプリケーション603₁~603₃が、成膜容器602を貫通する帯状の長尺基板1の側面に対して垂直に、かつ、帯状の長尺基板

1の移動方向に沿って並んで取り付けられている。第1乃至第3のアプリケーション603₁~603₃は、成膜容器602内にマイクロ波エネルギーを導入するためのものであり、第1乃至第3の導波管604₁~604₃を介して各マイクロ波電源(不図示)にそれぞれ接続されている。第1乃至第3のアプリケーション603₁~603₃の成膜容器602への取り付け部位はそれぞれ、マイクロ波を透過する材料からなるマイクロ波導入窓(不図示)となっている。

【0241】成膜容器602の底壁には、第1乃至第3のガス放出口605₁~605₃が、貫通する帯状の長尺基板1の膜堆積を行う面と互に対向するように、長尺基板1の移動方向に沿って順に設置されている。成膜容器602の帯状の長尺基板1の膜堆積を行わない面の側には、複数の赤外線ランプヒーター606と、赤外線ランプヒーター606からの放射熱を効率よく帯状の長尺基板1に集中させるためのランプハウス607とが設けられている。また、赤外線ランプヒーター606で加熱された帯状の長尺基板1の温度を監視するための熱電対608が、帯状の長尺基板1に接触するように設けられている。

【0242】帯状の長尺基板1は、真空容器601の搬入側(図示左側)の側壁に設けられた第1の開口部609から導入されて、成膜容器602を貫通したのち、真空容器601の搬出側(図示右側)の側壁に設けられた第2の開口部(不図示)から排出される。ここで、真空容器601の搬出側の成膜容器602には、複数の開口を有する遮蔽部材610が、帯状の長尺基板1の膜堆積を行う面に近接し、かつ、互に対向して設けられている。なお、遮蔽部材610は、帯状の長尺基板1に堆積する堆積膜の膜厚方向に対する組成比を制御するためのものである。

【0243】第1のガスゲート621には、ゲートガスを供給するための第1のゲートガス供給管623が接続されている。なお、第2のガスゲートには、ゲートガスを供給するための第2のゲートガス供給管(不図示)が接続されている。

【0244】次に、堆積膜形成装置600の動作について説明する。

【0245】堆積膜形成装置600を貫通するように、搬入側の第1のガスゲート621に接続された基板送出容器から、搬出側の第2のガスゲートに接続された基板巻取容器にまで、帯状の長尺基板1を張り渡したのち、真空容器601内と成膜容器602内とを排気手段により真空に排気する。所定の真空度に到達したら、第1のゲートガス供給管623からゲートガスを第1のガスゲート621に供給するとともに、第2のゲートガス供給管からゲートガスを第2のガスゲートに供給する。このとき、ゲートガスは、主として真空容器601に取り付けられた排気管から排気されることになる。

【0246】続いて、熱電対608の出力を監視しながら、各赤外線ランプヒーター606をそれぞれ作動させることにより、帯状の長尺基板1を所定の温度まで加熱す

る。そして、原料ガス供給管（不図示）から第1乃至第3のガス放出口605₁～605₃を通して成膜容器602内に原料ガスを導入する。原料ガスはそれぞれ、堆積膜の原料となる物質を複数種類含有している。また、第1乃至第3の導波管604₁～604₃を介して第1乃至第3のアプリケータ603₁～603₃にマイクロ波電力をそれぞれ印加する。その後、基板送出容器内に設けられた基板送出手段（不図示）と基板巻取容器内に設けられた基板巻取手段（不図示）とをそれぞれ作動させて、帯状の長尺基板1を基板送出容器から基板巻取容器に向けて連続的に移動する。

【0247】その結果、第1乃至第3のガス放出口605₁～605₃から原料ガスがそれぞれ供給されるとともに第1乃至第3のアプリケータ603₁～603₃にマイクロ波電力がそれぞれ印加されることにより、帯状の長尺基板1と第1乃至第3ののアプリケータ603₁～603₃とで挟まれた成膜容器602の空間においてマイクロ波グロー放電が生じ、プラズマが発生し、原料ガスがプラズマにより分解されて、帯状の長尺基板1上に堆積膜が形成される。このとき、原料ガスが、堆積膜の原料となる物質を複数種類含有しており、また、遮蔽部材610の効果により、連続的に移動している帯状の長尺基板1上に形成される堆積膜には、膜厚方向に対して組成の分布が生じることになる。なお、第1乃至第3のアプリケータ603₁～603₃に印加するマイクロ波電力をそれぞれ制御することにより、堆積膜の膜厚方向に対する組成分布をより効果的に形成することができる。

【0248】次に、図25に示した堆積膜形成装置600を組込んだ連続堆積膜形成装置700について、図26を参照して説明する。

【0249】連続堆積膜形成装置700は、pin接合を有する半導体素子を帯状の長尺基板1上に形成するのに適したものであり、基板送出容器710と第1の不純物形成用真空容器720と堆積膜形成装置730と第2の不純物形成用真空容器750と基板巻取容器760とを第1乃至第4のガスゲート771～774によって直列に接続した構成となっている。以下、連続堆積膜形成装置700の各構成要素について、簡単に説明する。

【0250】（1）基板送出容器710

基板送出容器710は、帯状の長尺基板1を格納して基板巻取容器760に向けて送り出すためのものである。基板送出容器710には、帯状の長尺基板1が巻かれるポピン711が装着されており、帯状の長尺基板1を支持し搬送するための搬送ローラ712が設けられており、排気手段（不図示）に接続された排気管713が接続されている。なお、ポピン711には、帯状の長尺基板1を送り出すための基板送出機構（不図示）が接続されている。また、排気管713の途中には、基板送出容器710内の圧力を制御するためのスロットルバルブ（不図示）が設けられている。さらに、基板送出容器710には、圧力計714も設

けられている。

【0251】（2）第1の不純物層形成用真空容器720
第1の不純物層形成用真空容器720はp型半導体層を形成するためのものであり、排気管721を介して排気手段（不図示）に接続されている。排気管721の途中には、第1の不純物層形成用真空容器720の内圧を制御するためのスロットルバルブ（不図示）が設けられている。帯状の長尺基板1は、2本の搬送ローラ723で支持されて、第1の不純物層形成用真空容器720内を貫通する。第1の不純物層形成用真空容器720内には、成膜容器724と複数個の赤外線ランプヒーター725とランプハウス726と熱電対727とがそれぞれ設けられている。成膜容器724には、原料ガスを供給するための原料ガス放出口（不図示）とマイクロ波を導入するためのアプリケータ728が設けられている。

【0252】（3）堆積膜形成装置730

堆積膜形成装置730は、図25に示した堆積膜形成装置600と同様の構成をしている。

【0253】（4）第2の不純物層形成用真空容器750
第2の不純物層形成用真空容器750は、第1の不純物層形成用真空容器720と同様の構成をしている。

【0254】（5）基板巻取容器760

基板巻取容器760は、堆積膜が形成された帯状の長尺基板1を巻取るためのものであり、基板送出容器710と同様の構成をしている。ただし、帯状の長尺基板1を巻き取るため、ポピン761には、基板巻取機構（不図示）が接続されている。

【0255】（6）第1乃至第4のガスゲート771～774
第1乃至第4のガスゲート771～774には、ゲートガスを供給するための第1乃至第4のゲートガス供給管775～778がそれぞれ接続されている。

【0256】次に、連続堆積膜形成装置700の動作について、pin接合を有する半導体素子を形成する場合を例として説明する。

【0257】帯状の長尺基板1を基板送出容器710から基板巻取容器760に向けて張りわたす。その後、基板送出容器710内と第1の不純物形成用真空容器720内と堆積膜形成装置730内と第2の不純物形成用真空容器750と基板巻取容器760内とをそれぞれ排気したのち、所定の真空度に到達したら、第1乃至第4のガスゲート771～774内にゲートガスをそれぞれ供給する。

【0258】続いて、第1の不純物形成用真空容器720内に、p型半導体層を形成するための原料ガスを供給し、また、第2の不純物形成用真空容器750内に、n型半導体層を形成するための原料ガスを供給し、さらに、堆積膜形成装置730内に、i型半導体層を形成するための原料ガスを供給する。その後、第1および第2の不純物層形成用真空容器720、750内と堆積膜形成装置730内とにマイクロ波電力をそれぞれ供給するとともに、帯状の長尺基板1を基板送出容器710から基板巻取容器760

61

に向けて移動させることによって、第1および第2の不純物層形成用真空容器720、750内と堆積膜形成装置730内とにおいてプラズマを生起させ、帯状の長尺基板1に堆積膜が形成する。

【0259】このとき、帯状の長尺基板1は第1の不純物層形成用真空容器720、堆積膜形成装置730および第2の不純物層形成用真空容器750と連続的に移動する。帯状の長尺基板1上には、p1n接合を有する半導体素子が形成されることになる。なお、堆積膜形成装置730では、上述したように、堆積膜の膜厚方向に対して組成の分布をもたせることができるので、形成された半導体素子の1型半導体層の膜厚方向に対して、バンドギャップやフェルミレベルを変化させることができる。

【0260】次に、図25に示した堆積膜形成装置600の主要な構成要素について詳細に説明する。

【0261】(1) 遮蔽部材610

遮蔽部材610は、帯状の長尺基板1の堆積膜が形成される面の一部を幾何学的に連続あるいは非連続に覆うように設けられる。遮蔽部材610は、導電部材からなるものでもよいし、絶縁部材からなるものでもよいが、導電部材からなるものでは、プラズマ損傷に対する耐久性の観点から金属、半導体材料からなる部材が好適に用いられる。具体的には、ステンレススチール、ニッケル、チタン、ニオブ、タンタル、タングステンおよびバナジウムの表面に、鍍金、蒸着、スパッタおよび塗布などの方法で導電処理を行ったものが挙げられる。

【0262】遮蔽部材610の形状および開口長については、堆積膜の膜厚方向に対する組成比を所望のものとするように、適宜選択することができる。たとえば、バンドギャッププロファイルを変化させるなどのために膜厚方向に対して組成分布を変化させる場合には、長尺基板1の移動方向に垂直に縞状に覆うように、成膜領域を配置すればよい。堆積膜の端面あるいは他の種の膜との積層である場合に、他の膜との界面の組成比を急激に変化させるときには、成膜空間の長尺基板1の搬入側もしくは搬出側の端部を完全に覆うように、遮蔽部材610を設ければよい。また、遮蔽部材610により堆積膜の膜厚を調節することも可能であり、遮蔽部材610を長尺基板1の移動方向に対して平行に設置することで、長尺基板1の幅方向の膜厚ムラおよび膜質ムラを改善するのに用いてもよい。遮蔽部材610に堆積膜が付着し、これが膜はがれなどを生じて、長尺基板1の堆積膜に悪影響を及ぼす場合などは、遮蔽部材610を巻き取るなどの方法を用いてもよい。

【0263】遮蔽部材610は、導電性部材からなる場合には、成膜空間を構成する導電部材からなる側室および成膜空間を包含する真空容器601に対して同電位となるように接続してもよいし、フローティング電位となるように接続してもよい。

【0264】(2) 帯状の長尺基板1

62

帯状の長尺基板1の材質としては、マイクロ波プラズマCVD法による機能性堆積膜形成時に必要とされる温度において変形および歪みが少なく、所望の強度を有し、また、導電性を有するものであることが好ましい。具体的には、ステンレススチール、アルミニウムおよびその合金、鉄およびその合金、銅およびその合金などの金属の薄板およびその複合体、および、それらの表面に異種材質の金属薄膜および/または SiO_2 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 AlN などの絶縁性薄膜をスパッタ法、蒸着法、鍍金法などにより表面コーティング処理を行ったもの、また、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、エポキシなどの耐熱性樹脂性シートまたはこれらとガラスファイバー、カーボンファイバー、ホウ素ファイバー、金属繊維などの複合体の表面に金属単体または合金および透明導電性酸化物(TCO)などを鍍金、蒸着、スパッタ、塗布などの方法で導電性処理を行ったものが挙げられる。

【0265】もちろん、帯状の長尺基板1が金属などの電気導電性のものであっても、長波長光の基板表面上での反射率を向上させたり、基板材質と堆積膜との間での構成元素の相互拡散を防止したり短絡防止用の干涉層とするなどの目的で異種の金属層などを長尺基板1上の堆積膜が形成される側に設けてもよい。また、帯状の長尺基板1が比較的透明であって、帯状の長尺基板1の側から光入射を行う層構成の太陽電池とする場合には、透明導電性酸化物や金属薄膜などの導電性薄膜をあらかじめ堆積形成しておくことが望ましい。

【0266】また、帯状の長尺基板1の表面性としては、いわゆる平滑面であっても、微小の凹凸面であってもよい。微小の凹凸面とする場合には、その凹凸形状は球状、円錐状、角錐状などであって、かつ、その最大高さ(Rmax)は、好ましくは500Å乃至5000Åとすることにより、表面での光反射が乱反射となり、表面での反射光の光路長の増大をもたらす。

【0267】帯状の長尺基板1の厚さとしては、搬送手段による搬送時に要求される強度を発揮する範囲内であれば、コストおよび収納スペースなどを考慮すると、可能な限り薄い方が望ましい。具体的には、好ましくは0.01mm乃至5mm、より好ましくは0.02mm乃至2mm、最適には0.05mm乃至1mmであることが望ましい。また、金属などの薄板を用いた方が、厚さを薄くしても所望の強度が得られやすい。また、帯状の長尺基板1の幅寸法については、成膜空間内で生じられたプラズマの均一性が保たれる範囲のものが好ましく、具体的には、5cm乃至100cm、より好ましくは10cm乃至80cmであることが望ましい。さらに、帯状の長尺基板1の長さについては、特に制限されることはなく、ロール状に巻き取られる程度の長さであってもよく、長尺のものを溶接などによってさらに長尺化したものであってもよい。

【0268】(3)第1のガスゲート621 および第2のガスゲート

基板送出容器および基板巻取容器と真空装置601 とを分離独立させ、かつ、帯状の長尺基板1をそれらの中に貫通させて連続的に搬送するためには、ガスゲート手段が好適に用いられる。ガスゲート手段の能力としては、前記各容器間に生じる圧力差によって、相互に使用している堆積膜形成用の原料ガスを拡散させないことが必要である。したがって、その基本概念は、米国特許第4,438,723号に開示されているガスゲート手段を採用することができ、その能力はさらに改善される必要がある。具体的には、最大 10^6 倍程度の圧力差に耐え得ることが必要であり、排気ポンプとしては、排気能力の大きい油拡散ポンプ、ターボ分子ポンプ、メカニカルブースターポンプなどが好適に用いられる。

【0269】ガスゲートの断面形状としては、スリット状またはこれに類似する形状であり、その全長および排気ポンプの排気能力などと合わせて、一般のコンダクタンス計算式を用いてそれらの寸法が計算、設計される。さらに、分離能力を高めるためにゲートガスを併用することが好ましく、たとえば、Ar, He, Ne, Kr, Xe, Rnなどの希ガスまたは H_2 などの堆積膜形成用の希釈ガスが挙げられる。ゲートガスの能力などによって適宜決定されるが、ガスゲートのほぼ中央部に、圧力が最大となるポイントを設定すれば、ゲートガスはガスゲート中央部から両サイドの真空容器側へと流れる。一方、ガスゲートのほぼ中央部に、圧力の最小となるポイントを設定すれば、両サイドの容器から流れ込む堆積膜用の原料ガスとともにゲートガスもガスゲート中央部から排気される。したがって、両者の場合において、両サ

イドの容器間での相互のガス拡散を最小限に抑えることができる。実際には、質量分析計を用いて、拡散してくるガス量を測定したり、堆積膜の組成分析を行うことによって最適条件を決定する。

【0270】次に、本発明の第3の堆積膜形成方法の各種実施例および各種比較例について、具体的数値をあげて説明する。

【0271】〔実施例C1〕図25に示した堆積膜形成装置600を用い、搬入側の第1のガスゲート621に基板送出容器(不図示)を接続するとともに、搬出側の第2のガスゲートに基板巻取容器(不図示)を接続した。なお、基板送出容器には、帯状の長尺基板1を送り出すための基板送出機構(不図示)が設けられており、また、基板巻取容器には、帯状の長尺基板1を巻き取るための基板巻取機構(不図示)が設けられている。

【0272】ステンレス(SUS430BA)からなる帯状の長尺基板1(幅35cm×長さ150m×厚さ0.125mm)を十分に脱脂、洗浄したのち、帯状の長尺基板1を巻いたボビン(不図示)を基板送出容器に装着した。その後、帯状の長尺基板1を、搬入側の第1のガスゲート621と成膜容器602と搬出側の第2のガスゲートとを介して基板巻取容器まで通したのち、張力調整を行って、帯状の長尺基板1がたるまないようにした。その後、基板送出容器内と成膜容器602内と基板巻取容器内とをメカニカルブースターポンプ/ロータリーポンプ(不図示)で荒引きしたのち、油拡散ポンプ(不図示)によって 2×10^{-6} Torr以下の高真空までそれぞれ排気した。その後、各赤外線ランプヒーター606をそれぞれ点灯させて、熱電対608の出力を監視しつつ、帯状の長尺基板1の表面温度が300℃になるように温度制御を行い、加熱、脱ガスを行った。

【0273】十分に脱ガスが行われたところで、表C1に示す形成条件により、各排気管に接続された油拡散ポンプ(不図示)を作動させながら、第1乃至第3のガス放出口605₁~605₃から堆積膜形成用の原料ガスを成膜容器602内にそれぞれ導入した。同時に、第1のゲートガス供給管623から第1のガスゲート621にゲートガスとして300sccmの H_2 ガスを供給し、ゲートガスを真空容器601に接続された排気管と基板送出容器と基板巻取容器とを介して排気するようにした。この状態で、成膜容器602内の圧力を6mTorrに保持した。

【0274】

【表12】

表C1. 形成条件

原料ガスの種類と流量	第1のガス放出口605 ₁	SiH ₄ : 300 sccm H ₂ : 100 sccm
	第2のガス放出口605 ₂	SiH ₄ : 100 sccm GeH ₄ : 150 sccm H ₂ : 50 sccm
	第3のガス放出口605 ₃	SiH ₄ : 250 sccm H ₂ : 150 sccm
マイクロ波電力	第1のアプリケータ603 ₁	200w
	第2のアプリケータ605 ₂	150w
	第3のアプリケータ605 ₃	300w
基板温度	300℃	

成膜容器602内の圧力が安定したところで、第1乃至第3の導波管604₁～604₃と第1乃至第3のアプリケータ603₁～603₃とを介してマイクロ波電源から周波数2.45GHzのマイクロ波を成膜容器602内に導入して、成膜容器602内でマイクロ波グロー放電を生起させ、プラズマを発生させた。

【0275】続いて、基板送出容器から基板巻取容器の方向に向け、帯状の長尺基板1の移動を開始した。長尺基板1の移動速度は、120cm/minとした。10分間にわたり、帯状の長尺基板1を連続的に移動させつつ、帯状の長尺基板1上に、i型のa-SiGe:Hからなる堆積膜の形成を行った。

【0276】実施例C1で形成された堆積膜について膜厚分布を測定したところ、帯状の長尺基板1の幅方向および長手方向に関し、膜厚のばらつきは5%以内に収まっていた。また、堆積膜の形成速度を算出したところ、平均105Å/secであった。

【0277】続いて、帯状の長尺基板1の、a-SiGe:Hからなる堆積膜が形成された部分について、任意に6ヶ所を選んで切り出し、2次イオン質量分析計(SIMS; CAMEC社製、imf-3型)を用いて、深さ方向の元素分布を測定した。図27に、深さ方向の元

素分布の測定結果を示す。なお、図27において、横軸は時間を表しているが、2次イオン質量分析においては経過時間と深さとは比例するので、図27の横軸を表面からの深さと考えて差し支えない。図27より、形成された堆積膜のバンドギャッププロファイルは、図14(D)に示したようなものとなっていることがわかった。また、金属中水素分析計(堀場製作所、EMG-1100型)を用いて、堆積膜中の全水素を定量したところ、16±2原子%であった。

【0278】〔実施例C2〕上述した実験例C1による堆積膜の形成が終ったのち、堆積膜形成用の原料ガスとゲートガスとの導入をいったん中止し、成膜容器602内を 5×10^{-6} Torrまで排気した。その後、実施例C1と同様に、ゲートガスを供給し、表C2に示す形成条件で、帯状の長尺基板1上に、i型のa-SiC:Hからなる堆積膜を連続的に形成した。このとき、帯状の長尺基板1の移動速度は100cm/minとした。また、堆積膜の形成中は、成膜容器602内の圧力を10mTorrに保持した。

【0279】

〔表13〕

表C2. 形成条件

原料ガスの種類と流量	第1のガス放出口605 ₁	SiH ₄ : 320 sccm CH ₄ : 24 sccm H ₂ : 180 sccm
	第2のガス放出口605 ₂	SiH ₄ : 220 sccm CH ₄ : 24 sccm H ₂ : 100 sccm
	第3のガス放出口605 ₃	SiH ₄ : 180 sccm CH ₄ : 24 sccm H ₂ : 120 sccm
マイクロ波電力	第1のアプリケータ603 ₁	400w
	第2のアプリケータ605 ₂	350w
	第3のアプリケータ605 ₃	400w
基板温度	320℃	

実施例C1と同様に、形成された堆積膜について、その膜厚の分布のばらつきを調べたところ、3.5%以内に収まっていた。また、堆積膜の形成速度を算出したところ、平均80Å/secであった。

【0280】続いて、実施例C1と同様に、a-SiC:Hからなる堆積膜が形成された部分について、任意に6ヶ所を選んで切り出し、深さ方向の元素分布を測定した。図28に、深さ方向の元素分布の測定結果を示す。図28より、形成された堆積膜のバンドギャッププロファイルは、図14(C)に示したようなものとなっていることがわかった。また、堆積膜中の全水素を定量

したところ、14±2原子%であった。

【0281】〔実施例C3〕実施例C1および実施例C2の場合と同様にして、表C3に示す形成条件で、帯状の長尺基板1上に、不純物としてBを含むa-Si:Hからなる堆積膜を連続的に形成した。このとき、帯状の長尺基板1の移動速度は95cm/minとした。また、堆積膜の形成中は、成膜容器602内の圧力を5mTorrに保持した。

【0282】

〔表14〕

表C3. 形成条件

原料ガスの種類と流量	第1のガス放出口605 ₁	SiH ₄ : 300 sccm H ₂ : 150 sccm BF ₃ /H ₂ : 10 sccm (50ppm希釈)
	第2のガス放出口605 ₂	SiH ₄ : 200 sccm H ₂ : 100 sccm BF ₃ /H ₂ : 8 sccm (50ppm希釈)
	第3のガス放出口605 ₃	SiH ₄ : 150 sccm H ₂ : 50 sccm BF ₃ /H ₂ : 5 sccm (50ppm希釈)
マイクロ波電力	第1のアプリケータ603 ₁	400w
	第2のアプリケータ605 ₂	400w
	第3のアプリケータ605 ₃	300w
基板温度	290℃	

実施例C1および実施例C2と同様に、形成された堆積膜の膜厚の分布のばらつきを調べたところ、5%以内に収まっていた。また、堆積膜の形成速度を算出したところ、平均110Å/secであった。

【0283】 続いて、実施例C1と同様に、実施例C3 30
でa-Si:Hからなる堆積膜が形成された部分について、任意に6ヶ所を選んで切り出し、深さ方向の元素分布を測定した。図29に、深さ方向の元素分布の測定結果を示す。図29より、形成された堆積膜のフェルミレベルプロファイルは、図20(B)に示したようなものとなっていることがわかった。また、堆積膜中の全水素を定量したところ、18±2原子%であった。

【0284】 [実施例C4] 図25に示した堆積膜形成装置600と同様の装置で、高周波電力によってプラズマ

を生起する装置を用いて、実施例C1と同様にして堆積膜の形成を行った。このとき、帯状の長尺基板1の移動方法、張力調整および温度制御などの方法については、実施例C1と同じとした。成膜容器内の脱ガスが十分に行われたところで、表C4に示す形成条件で原料ガスを導入した。この状態で、成膜容器内の圧力が1.0 Torrになるように調整し、圧力が安定したところで、高周波電源から高周波導線を介して周波数13.56MHzの高周波電力をカソードに印加することにより成膜容器内に高周波電力を導入して、成膜容器室内で高周波グロー放電を生起させ、プラズマを発生させた。

【0285】

【表15】

表C4. 形成条件

原料ガスの種類と流量	第1のガス放出口605	SiH ₄ : 1000 sccm GeH ₄ : 200 sccm H ₂ : 100 sccm
	第2のガス放出口605	SiH ₄ : 200 sccm GeH ₄ : 500 sccm H ₂ : 200 sccm
	第3のガス放出口605	SiH ₄ : 800 sccm GeH ₄ : 250 sccm H ₂ : 200 sccm
高周波電力	第1のカソード	300w
	第2のカソード	200w
	第3のカソード	250w
基板温度	250℃	

続いて、基板送出容器から基板巻取容器へ、帯状の長尺基板1を300cm/minの速度で移動した。10分間にわたり、帯状の長尺基板1を連続移動しつつ、帯状の長尺基板1上に、1型のa-SiGe:Hからなる堆積膜の形成を行った。

【0286】形成された堆積膜について膜厚分布を測定したところ、帯状の長尺基板1の幅方向および長手方向に関し膜厚のばらつきは5%以内に収まっていた。また、堆積膜の形成速度を算出したところ、平均15Å/secであった。さらに、a-SiGe:Hからなる堆積膜が形成された部分について、任意に6ヶ所を選んで切り出し、実施例C1と同様に、2次イオン質量分析計を用いて深さ方向の元素分布を測定した。その結果、図27に示したものと同様の元素分布が得られ、図14(D)に示したものと同様のバンドギャッププロファイルとなっていることがわかった。また、金属中水素分析計を用いて堆積膜中の全水素を定量したところ、15±2原子%であった。

【0287】【実施例C5】図26に示した連続堆積膜形成装置700を用いて、図10に示した層構成のアモルファスシリコン系の太陽電池200を作成した。この太陽電池200は、単一のpin接合を有し、1型半導体層204におけるバンドギャッププロファイルは、図14(D)に示したものとした。

【0288】上述した実施例C1で使用了のものと同様のSUS430BAからなる帯状の長尺基板1を、連続スパッタ装置(不図示)に装着し、Ag電極(Ag純度:99.99%)をターゲットとして、帯状の長尺基

板1上に、厚さ1000ÅのAg薄膜をスパッタ蒸着した、さらに、ZnO(ZnO純度:99.999%)電極をターゲットとして、厚さ1.2μmのZnO薄膜をAg薄膜の上にスパッタ蒸着し、帯状の長尺基板1上に下部電極202を形成した。

【0289】次に、下部電極202が形成された帯状の長尺基板1を基板送出容器710に装着したのち、第1の不純物層形成用真空容器720と堆積膜形成装置730と第2の不純物層形成用真空容器750とを介して基板巻取容器760まで帯状の長尺基板1を通した。そして、帯状の長尺基板1がたるまないように、帯状の長尺基板1の張力を調整した。その後、実施例C1同様に、基板送出容器710内と第1の不純物層形成用真空容器720内と堆積膜形成装置730内と第2の不純物層形成用真空容器750内と基板巻取容器760内とを5×10⁻⁶Torrまでそれぞれ排気した。

【0290】続いて、帯状の長尺基板1を真空送出容器710から真空巻取容器760に向けて連続的に移動させながら、帯状の長尺基板1の上に、第1の不純物層形成用真空容器720でn型半導体層203を、堆積膜形成装置730で1型半導体層204を、第2の不純物層形成用真空容器750でp型半導体層205を順次形成した。このときのn型半導体層203およびp型半導体層205の形成条件は表C5に示す通りであり、1型半導体層204の形成条件は、実施例C1において1型のa-SiGe:Hからなる堆積膜を形成したときの形成条件と同じにした。

【0291】

【表16】

表C5. 形成条件

	n型半導体層	p型半導体層
原料ガスの種類と流量	SiH ₄ : 50 sccm PH ₃ /H ₂ (1%希釈) : 250 sccm	SiH ₄ : 12 sccm H ₂ : 100 sccm B ₂ H ₆ /H ₂ (3000ppm希釈) : 100 sccm
マイクロ波	250W	900W
基板温度	320℃	200℃
圧力	20mTorr	20mTorr

n型半導体層203, i型半導体層204 およびp型半導体層205 の形成はそれぞれ、第1の不純物層形成用真空容器720 内、堆積膜形成装置730 内および第2の不純物層形成用真空容器750 内でマイクロ波グロー放電を生起させ、グロー放電によるプラズマが安定したのち、帯状の長尺基板1を移動速度105cm/minで移動させることにより行った。

【0292】帯状の長尺基板1の全長(100m)のすべてにわたってn型半導体層203, i型半導体層204 およびp型半導体層205 を形成したのち、帯状の長尺基板1を冷却させて、連続堆積膜形成装置700 から取り出した。その後、p型半導体層205 上に、透明電極206 と集電電極207 とを形成して、帯状の太陽電池200 を完成させた。

【0293】続いて、連続モジュール化装置(不図示)を用いて、作成した太陽電池200 を、大きさが36cm×22cmの多数の太陽電池モジュールに加工した。加工した太陽電池モジュールについて、AM値が1.5でエネルギー密度100mW/cm²の疑似太陽光を用いて特性評価を行ったところ、7.8%以上の光電変換効率を得られ、また、各太陽電池モジュール間の特性のばらつきも5%以内に収まった。また、加工した太陽電池モジュールの中から2個を抜き取り、連続200回の繰り返し曲げ試験を行ったところ、試験後においても特性が劣化することなく、堆積膜の剥離などの現象も認められなかった。さらに、上述したAM値が1.5でエネルギー密度100mW/cm²の疑似太陽光を連続500時間照射したのちでも、光電変換率は初期値に対して8.5%以内に収まっていた。この太陽電池モジュールを接続することにより、出力5kWの電力供給システムを構成することができた。

【0294】〔実施例C6〕上述した実施例C5ではi型半導体層203 としてa-SiGe:H堆積膜を用いたが、ここでは、a-SiGe:H堆積膜の代わりにa-SiC:H堆積膜を用いて太陽電池200 を作成し、太陽

電池モジュールに加工した。i型半導体層204 を実施例C2と同様の形成条件で堆積させる以外は、実施例C1と同様にした。なお、i型半導体層204 は、図14(C)に示したようなバンドギャッププロファイルとした。

【0295】そして、加工した太陽電池モジュールについて、実施例C5と同様の特性の評価を行ったところ、7.2%以上の光電変換効率を得られ、各太陽電池モジュール間の特性のばらつきも5%以内に収まっていた。また、連続200回の繰り返し曲げ試験後においても特性の劣化は認められず、堆積膜の剥離も起こらなかった。さらに、連続500時間の疑似太陽光照射ののちも、光電変換率の変動は初期値に対して8.5%以内に収まっていた。この太陽電池モジュールを使用することにより、出力5kWの電力供給システムを構成することができた。

【0296】〔実施例C7〕実施例C5ではi型半導体層204 としてa-SiGe:H堆積膜を用いたが、ここでは、a-SiGe:H堆積膜の代わりにa-Si:H堆積膜を用いて太陽電池200 を作成し、太陽電池モジュールに加工した。i型半導体層204 を実施例C3と同様の形成条件で堆積させる以外は、実施例C1と同様にした。なお、i型半導体層204 は、図20(B)に示したようなフェルミレベルプロファイルとした。

【0297】そして、加工した太陽電池モジュールについて、実施例C5と同様の特性の評価を行ったところ、8.4%以上の光電変換効率を得られ、各太陽電池モジュール間の特性のばらつきも5%以内に収まっていた。また、連続200回の繰り返し曲げ試験後においても特性の劣化は認められず、堆積膜の剥離も起こらなかった。さらに、連続500時間の疑似太陽光照射ののちも、光電変換率の変動は初期値に対して8.5%以内に収まっていた。この太陽電池モジュールを使用することにより、出力5kWの電力供給システムを構成することができた。

75

【0298】〔実施例C8〕図12に示した、二組のp i n接合を積層した構成のアモルファスシリコン系の太陽電池220を作成し、太陽電池モジュールに加工した。作成にあたっては、二組のp i n接合を形成できるように、図27に示した連続堆積膜形成装置700の第2の不純物層形成用真空容器750と基板巻取容器760との間に、連続堆積膜形成装置700の第1の不純物層形成用真空容器720と堆積膜形成装置730と第2の不純物層形成用真空容器750とを順次直列に接続したものを挿入した構成の装置を用いた。

【0299】帯状の長尺基板1としては、実施例C5で使用したものと同様のものを使用した。また、二組のp i n接合のうち、光の入射側から遠い方の第1のp i n接合223は、実施例C6で作成した太陽電池200のp i n接合と同じ形成条件で形成し、光の入射側に近い方の第2のp i n接合224は、実施例C7で作成した太陽電池200のp i n接合と同じ形成条件で形成した。第1および第2のp i n接合223, 224の形成後、実施例C5と同様の工程により、太陽電池モジュールを加工した。

【0300】加工した太陽電池モジュールについて、実施例C5と同様の特性の評価を行ったところ、11.0%以上の光電変換効率が得られ、各太陽電池モジュール間の特性のばらつきも5%以内に収まっていた。また、連続200回の繰り返し曲げ試験後においても特性の劣化は認められず、堆積膜の剥離も起こらなかった。さらに、連続500時間の疑似太陽光の照射ののちも、光電変換効率の変化率は7.5%以内に収まっていた。この太陽電池モジュールを使用することにより、出力5kWの電力供給システムを構成することができた。

【0301】〔実施例C9〕図13に示した、三組のp i n接合を積層した構成のアモルファスシリコン系の太陽電池230を作成し、太陽電池モジュールに加工した。作成にあたっては、三組のp i n接合を形成できるように、図27に示した連続堆積膜形成装置700の第2の不純物層形成用真空容器750と基板巻取容器760との間に、連続堆積膜形成装置700の第1の不純物層形成用真空容器720、堆積膜形成装置730、第2の不純物層形成用真空容器750、第1の不純物層形成用真空容器720、堆積膜形成装置730および第2の不純物層形成用真空容器750を順次直列に接続したものを挿入した構成の装置を用いた。

【0302】帯状の長尺基板1としては、実施例C5で使用したものと同様のものを使用した。また、三組のp i n接合のうち、光の入射側から遠い方の第1のp i n接合233は、実施例C6で作成した太陽電池200のp i n接合と同じ形成条件で形成し、第2のp i n接合234は、実施例C7で作成した太陽電池200のp i n接合と同じ形成条件で形成し、光の入射側に近い方の第3のp i n接合235は、実施例C6で作成した太陽電池200のp i n接合と同じ形成条件で形成した。第1乃至第3の

76

p i n接合233~235の形成後、実施例C5と同様の工程により、太陽電池モジュールを加工した。

【0303】加工した太陽電池モジュールについて、実施例C5と同様の特性の評価を行ったところ、12.0%以上の光電変換効率が得られ、各太陽電池モジュール間の特性のばらつきも5%以内に収まっていた。また、連続200回の繰り返し曲げ試験後においても特性の劣化は認められず、堆積膜の剥離も起こらなかった。さらに、連続500時間の疑似太陽光の照射ののちも、光電変換効率の変化率は7%以内に収まっていた。この太陽電池モジュールを使用することにより、出力5kWの電力供給システムを構成することができた。

【0304】以上、本発明の第3の堆積膜形成方法および堆積膜形成装置の各種実施例により、主として、アモルファスシリコン系の太陽電池を作成する場合について説明してきたが、本発明の第3の堆積膜形成方法および堆積膜形成装置は、アモルファスシリコン系の太陽電池以外の、大面積あるいは長尺であることが要求される薄膜半導体素子を形成する場合にも、好適に用いられるものである。このような薄膜半導体素子として、たとえば、液晶ディスプレイの画素を駆動するための薄膜トランジスタ(TFT)や密着型イメージセンサ用の光電変換素子、スイッチング素子などが挙げられる。これら薄膜半導体素子は画像入出力装置の主要な部品として使用されることが多く、本発明の第3の堆積膜形成方法および堆積膜形成装置を実施することにより、これら薄膜半導体素子を高品質で均一性よく量産できることとなり、画像入出力装置がさらに広く普及することが期待されている。

【0305】次に、本発明の第3の堆積膜形成方法および堆積膜形成装置によって形成される、膜厚方向に対して組成制御された堆積膜の例について説明する。

【0306】このような堆積膜としては、SiGe, SiC, GeC, SiSn, GeSn, SnCなどの第IV族合金半導体薄膜、GaAs, GaP, GaSb, InP, InAsなどの第III-V族化合物半導体薄膜、ZnSe, ZnS, ZnTe, CdS, CdSe, CdTeなどの第II-VI族化合物半導体薄膜、CuAlS₂, CuAlSe₂, CuAlTe₂, CuInS₂, CuInSe₂, CuInTe₂, CuGaS₂, CuGaSe₂, CuGaTe, AgInSe₂, AgInTe₂などの第I-III-VI族化合物半導体薄膜、ZnSiP₂, ZnGeAs₂, CdSiAs₂, CdSnP₂などの第II-IV-V族化合物半導体薄膜、Cu₂O, TiO₂, In₂O₃, SnO₂, ZnO, CdO, Bi₂O₃, CdSnO₄などの酸化物半導体薄膜、およびこれらの半導体薄膜に価電子を制御するための価電子元素を含有させたものをあげることができる。また、Si, Ge, Cなどの第IV族半導体薄膜に価電子制御元素を含有させたものをあげることができる。もちろん、a-S

1: H, a-Si: H: Fなどの非晶質半導体において、水素および/またはフッ素含有量を変化させたものであってもよい。上述した半導体薄膜において組成制御を行うことにより、禁制帯幅制御、価電子制御、屈折率制御および結晶制御などが行われる。帯状の長尺基板上に膜厚方向に対して組成制御された堆積膜を形成させることにより、電気的、光学および機械的に優れた特性を有する大面積の薄膜半導体デバイスを作成することができる。すなわち、堆積形成された半導体層の膜厚方向に対して禁制帯幅および/または価電子密度を変化させることにより、光学的無反射面することになり、半導体層中への光透過率を向上させることができる。さらには、水素含有量などを変化させることによって、構造的変化を与えることができ、内部応力が緩和されて、基板と密着性の高い堆積膜を形成することができる。

【0307】前述した堆積膜を形成するために用いられる堆積膜形成用の原料ガスは、所望の堆積膜の組成に応じてその混合比が適宜調整されて、成膜空間内に導入される。

【0308】上述した第IV族半導体または第IV族合金半導体薄膜を形成するために好適に用いられる周期律表第IV族元素を含む化合物としては、Si原子、Ge原子、C原子、Sn原子またはPb原子を含む化合物であって、具体的には、 SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} , Si_5H_{12} などのシラン系化合物、 SiF_4 , $(\text{SiF}_2)_2$, $(\text{SiF}_2)_4$, Si_2F_6 , Si_3F_8 , $\text{Si}_4\text{H}_2\text{F}_6$, $\text{Si}_2\text{H}_2\text{F}_4$, $\text{Si}_2\text{H}_2\text{F}_2$, $\text{Si}_2\text{H}_2\text{F}_4$, $\text{Si}_2\text{H}_2\text{F}_6$, $\text{Si}_2\text{H}_2\text{F}_8$, $\text{Si}_2\text{H}_2\text{F}_{10}$, $(\text{SiCl}_2)_2$, $(\text{SiCl}_2)_4$, $(\text{SiBr}_2)_2$, $(\text{SiBr}_2)_4$, Si_2Cl_6 , Si_2Br_6 , SiHCl_3 , SiHBr_3 , SiHI_3 , $\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$ などのハロゲン化シラン化合物、 GeH_4 , Ge_2H_6 などのゲルマン化合物、 GeF_4 , $(\text{GeF}_2)_2$, $(\text{GeF}_2)_4$, Ge_2F_6 , Ge_3F_8 , GeHF_3 , GeH_2F_2 , $\text{Ge}_2\text{H}_2\text{F}_4$, $\text{Ge}_2\text{H}_2\text{F}_6$, GeCl_4 , $(\text{GeCl}_2)_2$, GeBr_4 , $(\text{GeBr}_2)_2$, Ge_2Cl_6 , Ge_2Br_6 , GeHCl_3 , GeHBr_3 , GeHI_3 , $\text{Ge}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$ などのハロゲン化ゲルマニウム化合物、 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 などのメタン系炭化水素、 C_2H_4 , C_3H_6 などのエチレン系炭化水素、 C_6H_6 などの環状炭化水素、 CF_4 , $(\text{CF}_2)_2$, $(\text{CF}_2)_4$, C_2F_6 , C_3F_8 , CHF_3 , CH_2F_2 , CCl_4 , $(\text{CCl}_2)_2$, CBr_4 , $(\text{CBr}_2)_2$, C_2Cl_6 , C_2Br_6 , CHCl_3 , CHI_3 , $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$ などのハロゲン化炭素化合物、 SnH_4 , $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ などのスズ化合物、 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ などの鉛化合物などを挙げる事ができる。これらの化合物は、一種で用いても二種以上混合して用いてもよい。

【0309】また、上述した第IV族半導体あるいは第IV族合金半導体を価電子制御するために用いられる価電子

制御剤としては、p型の不純物として、周期律表第III族の元素、たとえば、B, Al, Ga, In, Tlなどが好適なものとして挙げられ、また、n型不純物として、周期律表第V族の元素、たとえば、N, P, As, Sb, Biなどが好適なものとして挙げられる。特に、B, Ga, P, Sbなどが好適である。ドーピングされる不純物の量は、要求される電気的および光学的特性に応じて適宜決定される。このような不純物導入用の原料物質としては、常温常圧でガス状態の、または少なくとも膜形成条件下で容易にガス化し得るものが採用される。そのような不純物導入用の出発物質として、具体的には、 PH_3 , P_2H_4 , PF_3 , PF_5 , PCl_3 , AsH_3 , AsF_3 , AsF_5 , AsCl_3 , SbH_3 , SbF_3 , BiH_3 , BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_6H_{11} , B_6H_{10} , B_8H_{12} , AlCl_3 などを挙げる事ができる。上記した不純物元素を含む化合物は、一種用いても二種以上併用してもよい。

【0310】上述した第II-VI族化合物半導体を形成するために用いられる、周期律表第II族元素を含む化合物としては、具体的には、 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Cd}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Hg}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ などが挙げられる。また、周期律表第VI族元素を含む化合物としては、具体的には、 NO , N_2O , CO_2 , CO , H_2S , SCl_2 , S_2Cl_2 , SOCl_2 , SeH_2 , SeCl_2 , Se_2Br_2 , $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, TeH_2 , $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ などが挙げられる。もちろん、これらの原料物質は、一種のみならず二種以上混合して使用することもできる。

【0311】第II-VI族化合物半導体を価電子制御するために用いられる価電子制御剤としては、周期律表第I, III, IV, V族の元素を含む化合物などを有効なものとして挙げる事ができる。具体的には、第I族元素を含む化合物としては、 LiC_3H_7 , $\text{Li}(\text{sec-C}_4\text{H}_9)$, Li_2S , Li_3N などが好適なものとして挙げることができる。また、第III族元素を含む化合物としては、 BX_3 , B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_6H_{11} , B_6H_{10} , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, B_5H_{12} , AlX_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, GaX_3 , $\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Ga}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Ga}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, Ga_2H_6 , $\text{GaH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, In

(CH_3)₃, $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)$ ₃, $\text{In}(\text{C}_4\text{H}_9)$ ₃、第V族元素を含む化合物としては、 NH_3 , HN_3 , N_2H_4 , $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$, P_2H_4 , $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ₃, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ₂, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_4\text{H}_9)$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{P}(\text{SCN})_3$, P_2H_4 , PH_3 , AsH_3 , AsX_3 , $\text{As}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_4\text{H}_9)$, $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, SbX_3 , $\text{Sb}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_4\text{H}_9)$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ などが挙げられる。なお、Xは、ハロゲン元素(F, Cl, Br, I)を示す。もちろん、これらの原料物質は、一種であってもよいが、二種またはそれ以上を併用してもよい。さらに、第IV族元素を含む化合物としては、前述した化合物を用いることができる。

【0312】上述した第III-V族化合物半導体を形成するために用いられる周期律表第III族元素を含む化合物としては、第II-VI族化合物半導体を価電子制御するために用いられる第III族元素を含む化合物として上述したものをそのまま使用することができ、また、周期律表第V族元素を含む化合物としては、第II-VI族化合物半導体を価電子制御するために用いられる第V族元素を含む化合物として上述したものを同様にそのまま使用することができる。もちろん、これらの原料物質は、一種であってもよいが、二種またはそれ以上を併用してもよい。

【0313】第III-V族化合物半導体を価電子制御するために用いられる価電子制御剤としては、周期律表第II, IV, VI族の元素を含む化合物などを有効なものとして挙げることができる。このような化合物としては、上述した第II族元素を含む化合物、上述した第IV族元素を含む化合物、上述した第VI族元素を含む化合物をそれぞれ使用することができる。

【0314】上述した各原料ガスは、He, Ne, Ar, Kr, Xeなどの希ガスあるいは H_2 , HF, HClなどの希ガスと混合して、堆積膜形成装置に導入してもよいし、これら希ガスや希積ガスを原料とは独立に、堆積膜形成装置に導入するようにしてもよい。

【0315】本発明の第3の堆積膜形成方法および堆積膜形成装置は、膜厚方向に対して組成の分布がある堆積膜を、大面積の基板上に、特性にばらつきなくかつ連続的に形成することができるので、以下のような応用がある。

(1) 比較的幅が広くかつ長尺の基板上に、高い生産効率で連続して安定性よく、高い光電変換効率を有する太陽電池を形成することができる。

(2) 連続して移動する帯状の長尺基板上に、膜厚方向に対してバンドギャップが連続的に変化する半導体層を

形成することができる。

(3) 連続して移動する帯状の長尺基板上に、膜厚方向に対して価電子密度が連続的に変化する半導体層を形成することができる。

【0316】

【発明の効果】本発明は、上述のとおり構成されているので、次の効果を奏する。

【0317】請求項1記載の発明は、長尺基板の温度が上昇から下降へと変化する環境下で堆積膜の形成を行うことができるため、大面積の長尺基板上に、膜厚方向に対してバンドギャップが縮小から拡大へと変化する堆積膜を、特性のばらつきなく、かつ、連続的に形成することができる。

【0318】請求項2記載の発明は、マイクロ波電力が堆積速度を制限する電力範囲でマイクロ波電力を適宜制御することにより、帯状の長尺基板上に、最適に組成制御された機能的堆積膜を大面積かつ高速で形成できる。また、長尺基板からの堆積膜の剥れを抑制することができる。

【0319】請求項3記載の発明は、たとえば、グレーディッドバンドギャップのI型a-SiGe:H層を有する三層構造の太陽電池(P型a-Si:H/I型a-SiGe:H/n型a-Si:H)を帯状の長尺基板上に連続して作成する際に、a-SiGe:H層中のGe含有量を任意に制御できるため、所望のバンドギャッププロファイルを形成することができるなど、バンドギャップを連続的に変化させるなどのために、膜厚方向に対して連続的に組成を変化させつつ、さらに、堆積膜の端面あるいは他の種の膜との積層である場合には他の膜との界面における組成制御を所望の通りに実現でき、理想的な接合面を形成して、良好な特性の堆積膜を作成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】長尺基板の加熱方法の例を示す概略図であり、

(A)はハロゲンランプを用いて長尺基板を赤外線加熱する例を示す図、(B)は加熱ブロックを長尺基板に接触させて長尺基板を加熱する例を示す図、(C)は加熱ローラーを長尺基板に接触させて長尺基板を加熱する例を示す図である。

【図2】長尺基板の冷却方法の例を示す概略図であり、

(A)は長尺基板に近接して配置した水冷の冷却パイプを用いて長尺基板を冷却する例を示す図、(B)は水冷の冷却ブロックを長尺基板に接触させて長尺基板を冷却する例を示す図、(C)は水冷の冷却ローラーを長尺基板に接触させて長尺基板を冷却する例を示す図である。

【図3】移動方向に対して上昇から下降へと直線的に変化する基板温度分布の例を示すグラフである。

【図4】移動方向に対して上昇から下降へと直線的に変化し、かつ、途中で温度一定の領域がある場合の温度分布の例を示すグラフである。

【図5】移動方向に対して上昇から下降へと直線的に変化し、かつ、途中に温度一定の領域がある場合の温度分布の他の例を示すグラフである。

【図6】移動方向に対して上昇から下降へと非直線的に変化する基板温度分布の例を示すグラフである。

【図7】本発明の第1の堆積膜形成方法の一実施例が実現可能な堆積膜形成装置の構成を示す概略断面図である。

【図8】本発明の第1の堆積膜形成方法の一実施例が実現可能な他の堆積膜形成装置の構成を示す概略断面図である。

【図9】図7に示した堆積膜形成装置を組み込んだ連続堆積膜形成装置の構成を示す概略断面図である。

【図10】太陽電池の層構成を説明するための図である。

【図11】太陽電池の他の層構成を説明するための図である。

【図12】いわゆるタンデム型太陽電池の層構成を説明するための図である。

【図13】いわゆるトリプル型太陽電池の層構成を説明するための図である。

【図14】i型半導体層の膜厚方向のバンドギャッププロファイルを示す説明図である。

【図15】堆積膜の膜厚方向の水素元素の含有量の分布を測定した結果を示すグラフである。

【図16】各原料ガス流量をパラメータとして、基板上の堆積速度とマイクロ波電力との関係を実験で求めた結果の一例を示すグラフである。

【図17】本発明の第2の堆積膜形成方法の一実施例が実現可能な堆積膜形成装置の構成を示す概略断面図である。

【図18】図17に示した各成膜空間の構成を示す概略斜視図である。

【図19】図17に示した堆積膜形成装置を組み込んだ連続堆積膜形成装置の構成を示す概略断面図である。

【図20】1型半導体層のフェルミレベルプロファイルの具体例を示す説明図である。

【図21】2次イオン質量分析による深さ方向の元素分布の測定結果を示すグラフである。

【図22】2次イオン質量分析による深さ方向の元素分布の測定結果を示すグラフである。

【図23】2次イオン質量分析による深さ方向の元素分布の測定結果を示すグラフである。

【図24】2次イオン質量分析による深さ方向の元素分布の測定結果を示すグラフである。

【図25】本発明の第3の堆積膜形成方法が実現可能な堆積膜形成装置の一実施例を示す概略構成図である。

【図26】図12に示した堆積膜形成装置を組み込んだ連続堆積膜形成装置の構成を示す概略構成図である。

【図27】2次イオン質量分析による深さ方向の元素分

布の測定結果を示すグラフである。

【図28】2次イオン質量分析による深さ方向の元素分布の測定結果を示すグラフである。

【図29】2次イオン質量分析による深さ方向の元素分布の測定結果を示すグラフである。

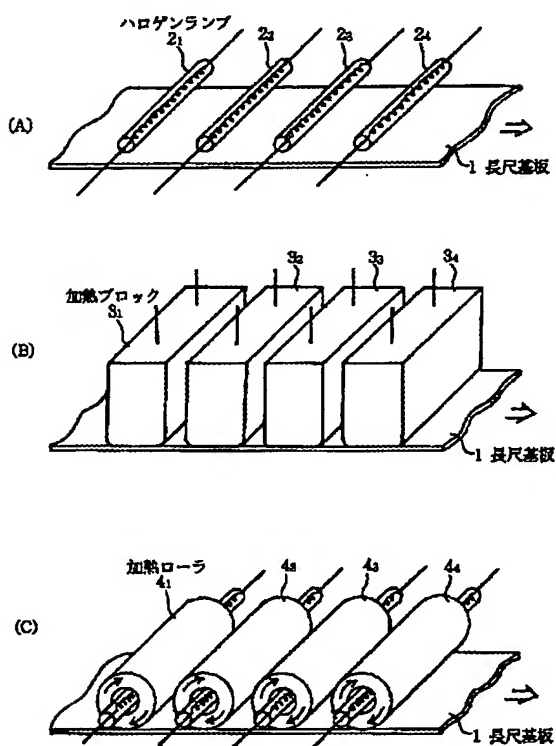
【符号の説明】

- 1 長尺基板
- 2₁~2₄ ハロゲンランプ
- 3₁~3₄ 加熱ブロック
- 4₁~4₄ 加熱ローラ
- 5₁~5₄ 冷却パイプ
- 6₁~6₄ 冷却ブロック
- 7₁~7₄ 冷却ローラ
- 10, 30, 300, 430, 600, 730 堆積膜形成装置
- 11, 31, 131, 301, 601 真空容器
- 12, 32, 122, 132, 142 放電室
- 13₁, 13₂, 33₁, 33₂ 基板支持ローラー
- 14₁, 14₂, 34₁, 34₂, 134₁, 134₂ 赤外線ランプヒーター
- 15, 35, 135 冷却パイプ
- 16₁~16₃, 36₁~36₃ 温度制御装置
- 17₁~17₄, 37₁~37₄, 137₁~137₄, 313, 608, 727, 757 熱電対
- 18, 38, 123, 138, 14, 308₁~308₃ ガス導入管
- 19, 124, 139, 144 放電電極
- 21, 22, 41, 42, 161, 162, 163, 164, 321, 322, 471~474, 621, 771~774 ガスゲート
- 23, 24, 43, 44, 165, 166, 167, 168, 323, 324, 475~478, 623, 775~478 ゲートガス供給管
- 25 高周波電源
- 29₁~29₄, 303₁~303₃, 427, 457, 603₁~603₃, 728, 758 アプリケータ
- 45₁~45₄ マイクロ波電源
- 46₁~46₄, 304₁~304₃, 604₁~604₃ 導波管
- 47, 305₁~305₃ マイクロ波導入窓
- 100, 400, 700 連続堆積膜形成装置
- 110, 410, 710 基板送出容器
- 111, 151, 711, 761 ポビン
- 112, 152, 712, 752 基板搬送ローラー
- 113, 121, 141, 153, 309₁, 309₂, 412, 462, 421, 451, 713, 721, 752, 753排気管
- 120 n型層形成用真空容器
- 125, 145, 311, 606, 725, 755 赤外線ランプヒーター
- 140 p型層形成用真空容器
- 150, 460 基板巻取容器
- 171~173 高周波電源
- 302₁~302₃ 成膜空間
- 306₁~306₃ ガス導入手段
- 307₁~307₃ 排気パンチングボード

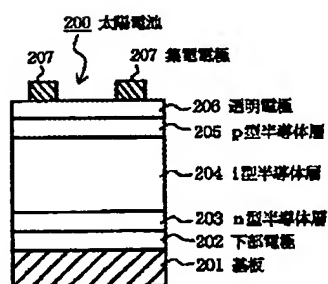
83

310₁, 310₂ 排気スロットルバルブ
 312, 607, 726, 756 ランプハウス
 420, 450, 720, 750 不純物層形成用真空容器
 411, 461 ポビン
 413, 463, 422, 452 スロットルバルブ
 414, 464, 714, 754 圧力計
 415, 465, 428, 458 ヒーター

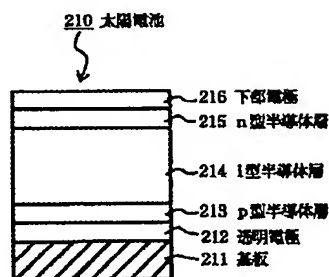
【図1】



【図10】



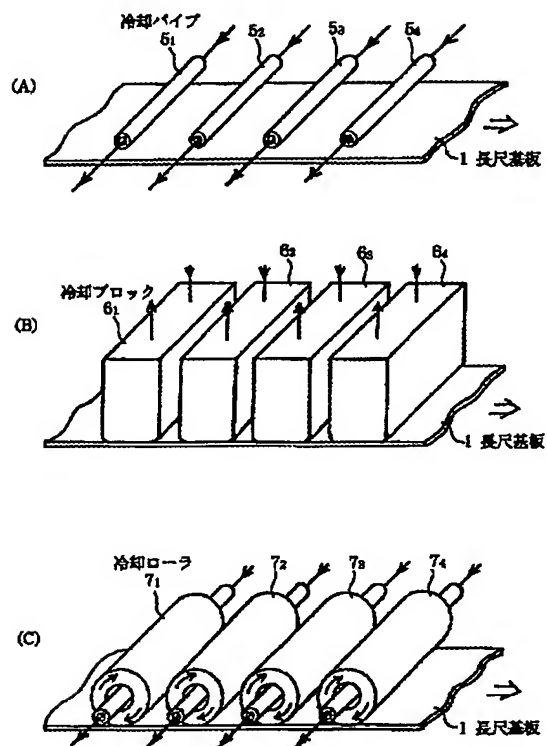
【図11】



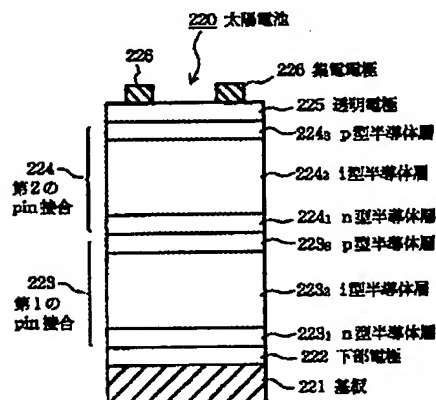
84

416, 466, 423, 453, 723, 753 搬送ローラ
 424, 454 支持リング
 426, 456 原料ガス導入管
 602, 724, 754 成膜容器
 605₁ ~ 605₃ ガス放出口
 609 開口部
 610 遮断部材

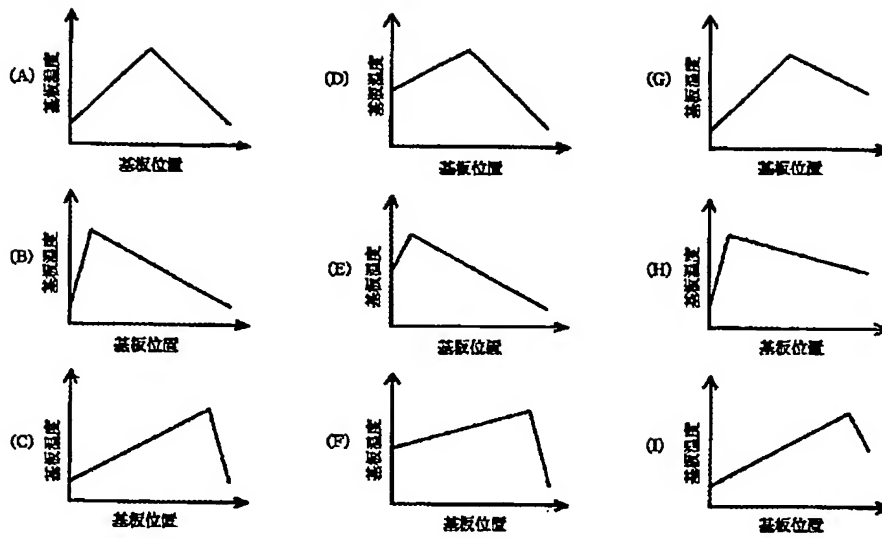
【図2】



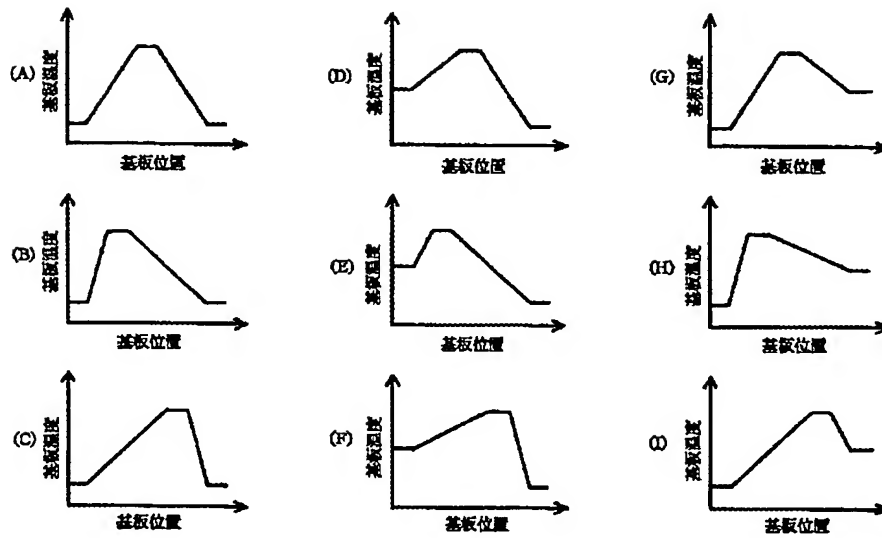
【図12】



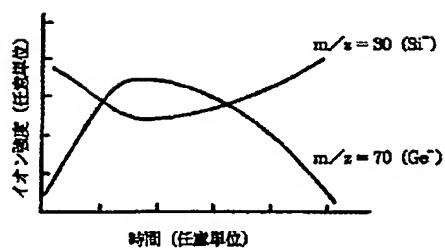
【図3】



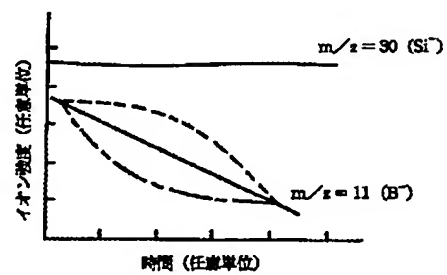
【図4】



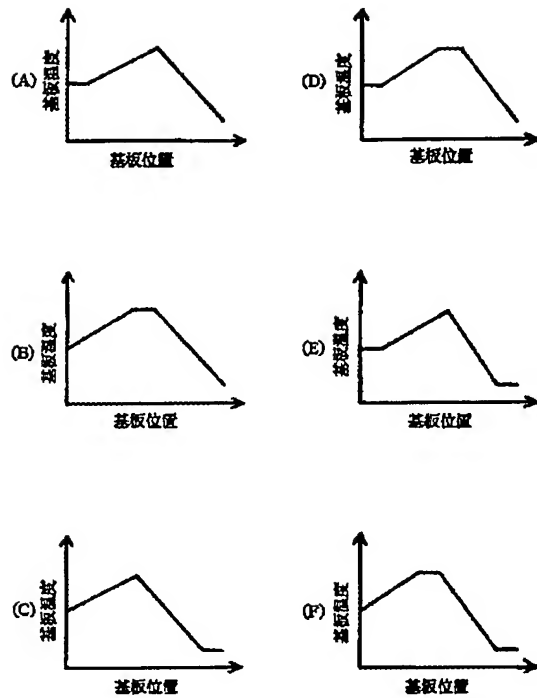
【図21】



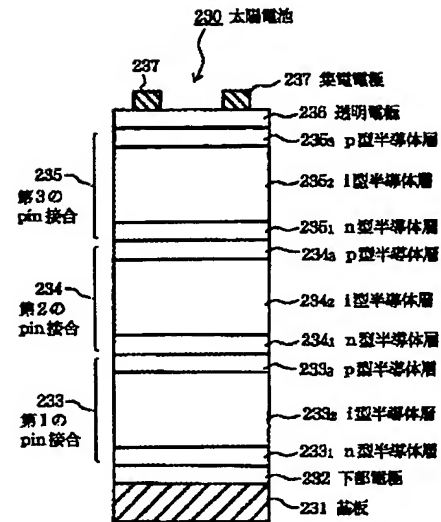
【図23】



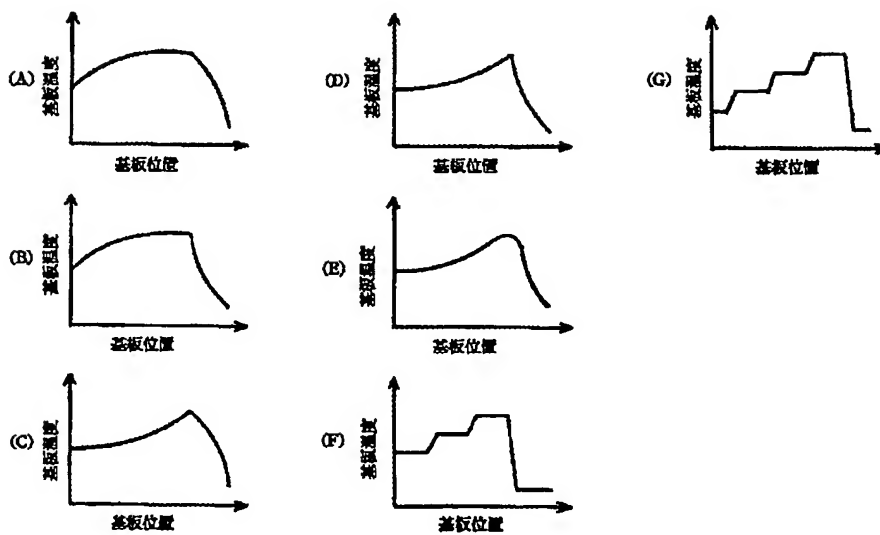
【図5】



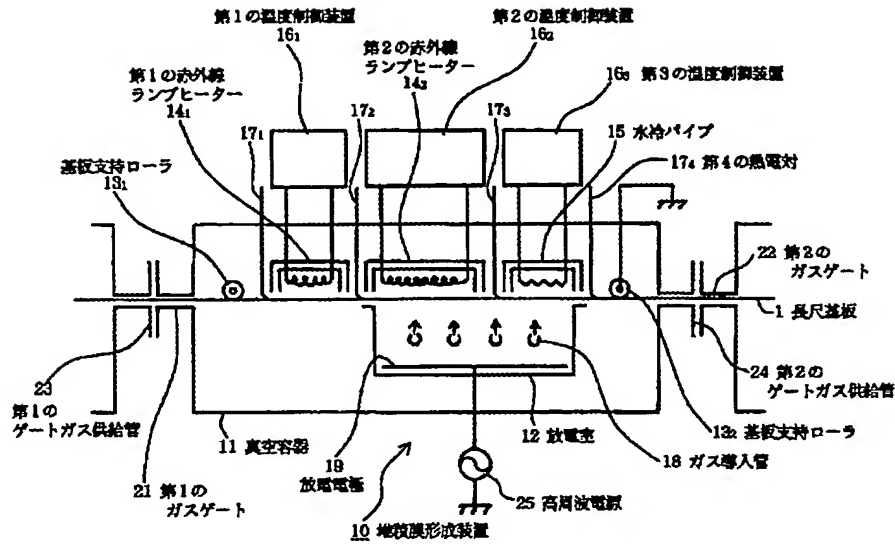
【図13】



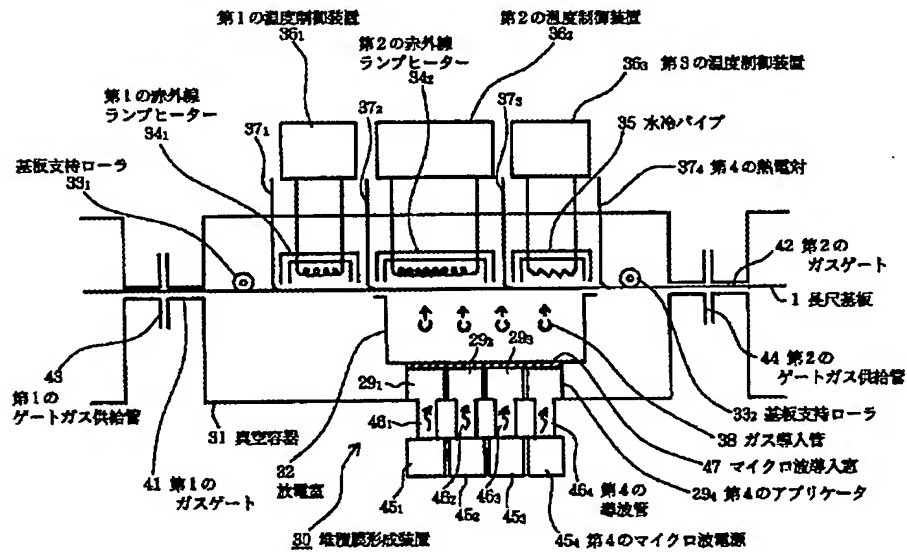
【図6】



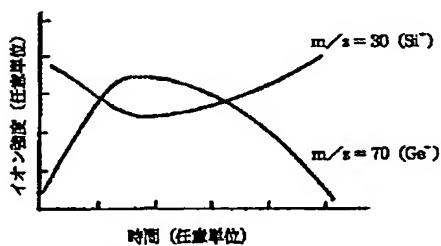
【図7】



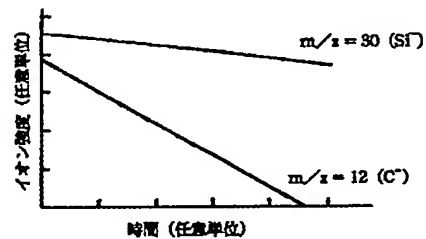
【図8】



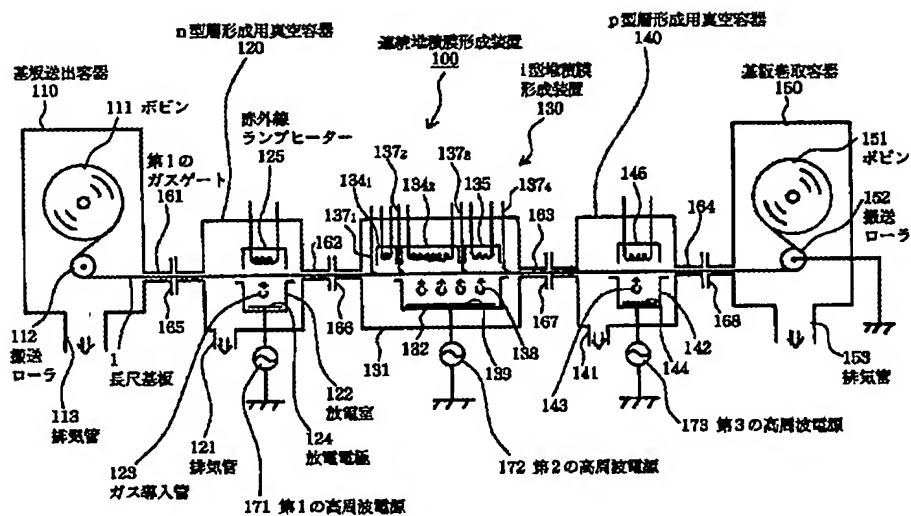
【図27】



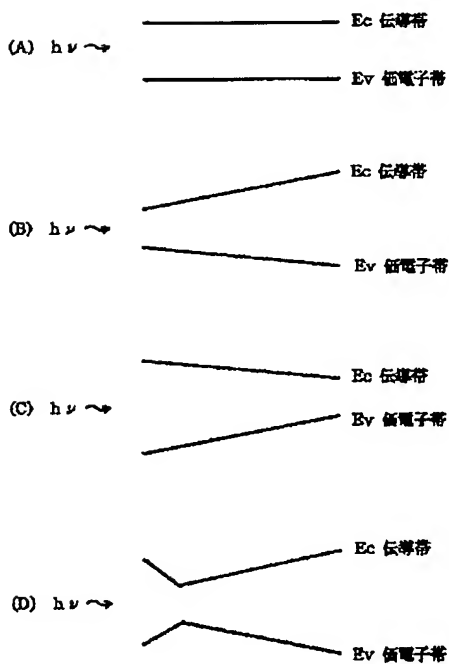
【図28】



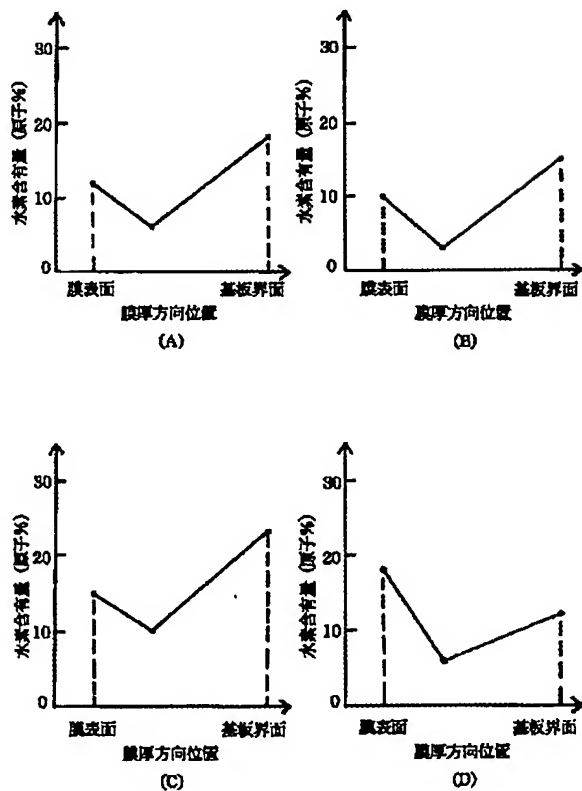
【図9】



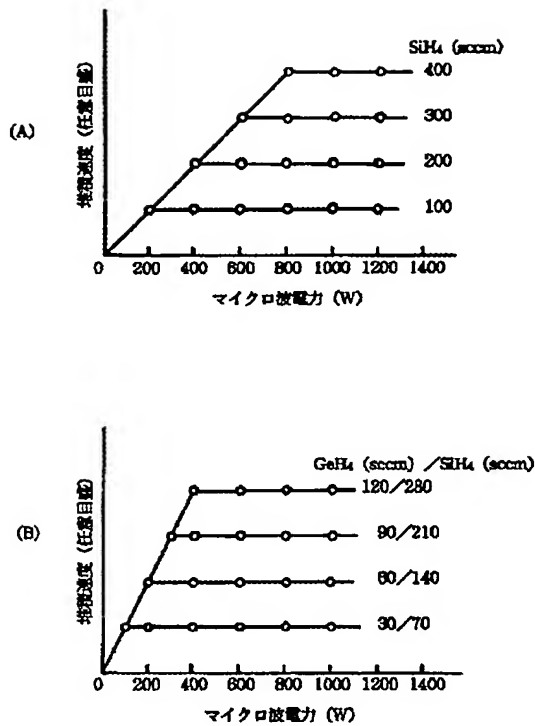
【図14】



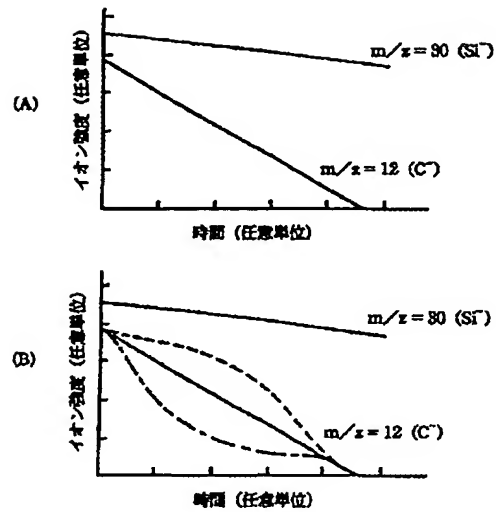
【図15】



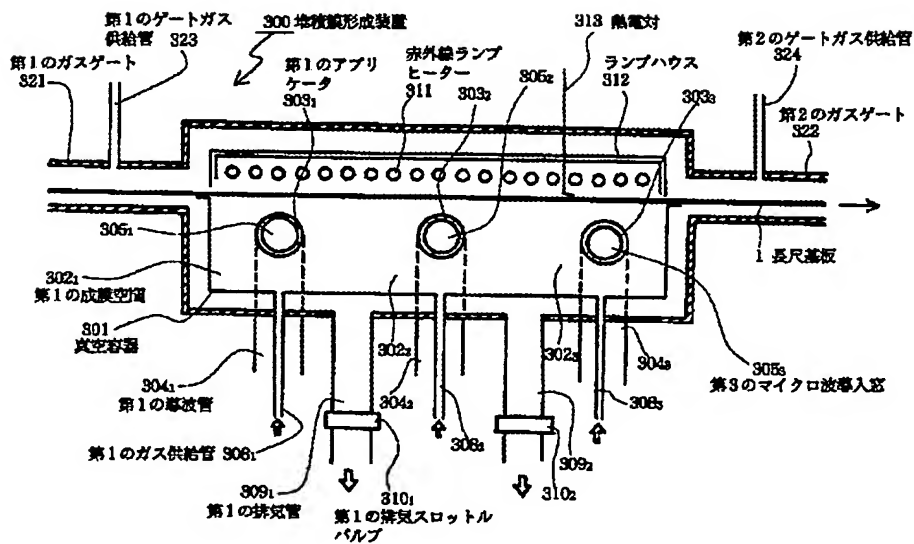
【図16】



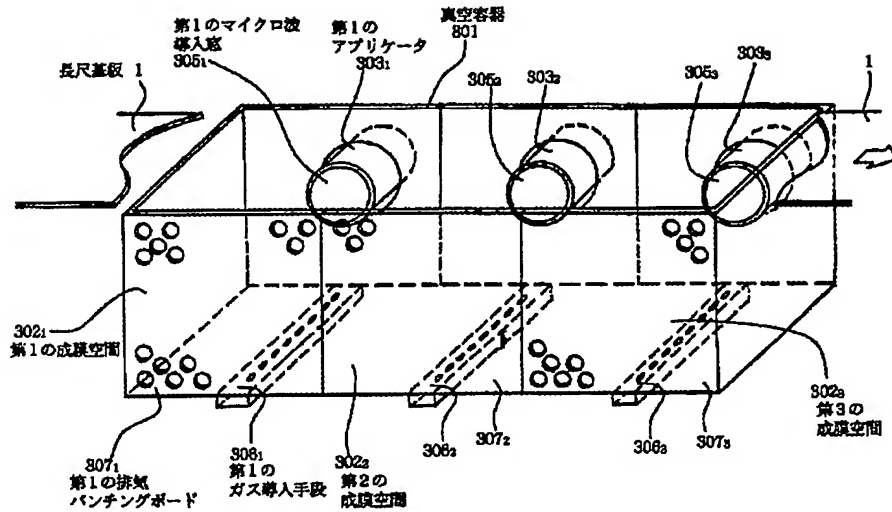
【図22】



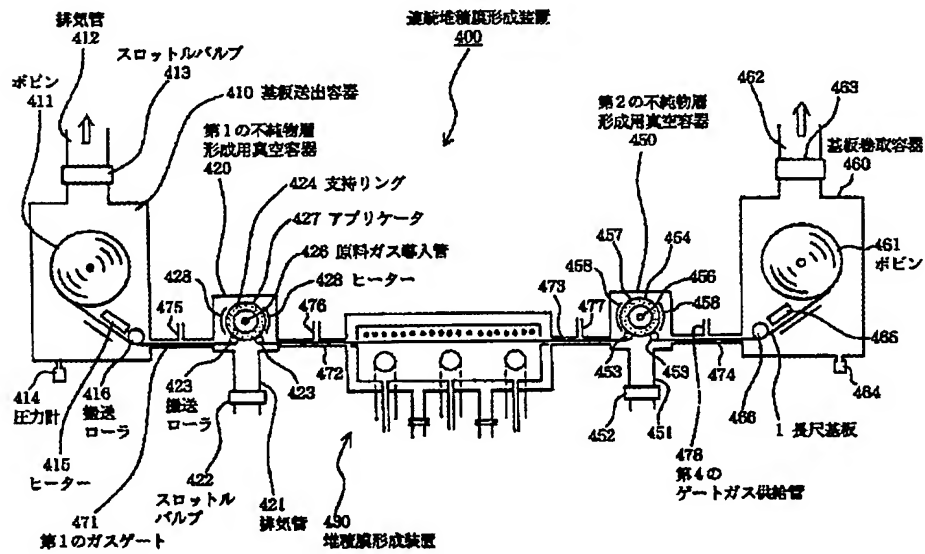
【図17】



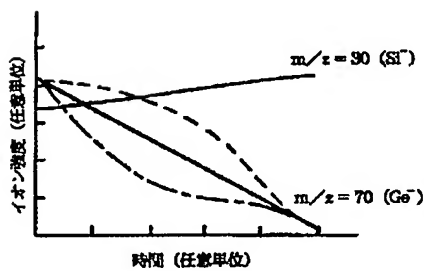
【図18】



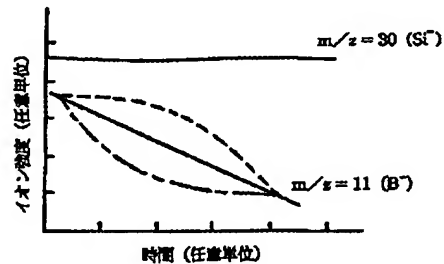
【図19】



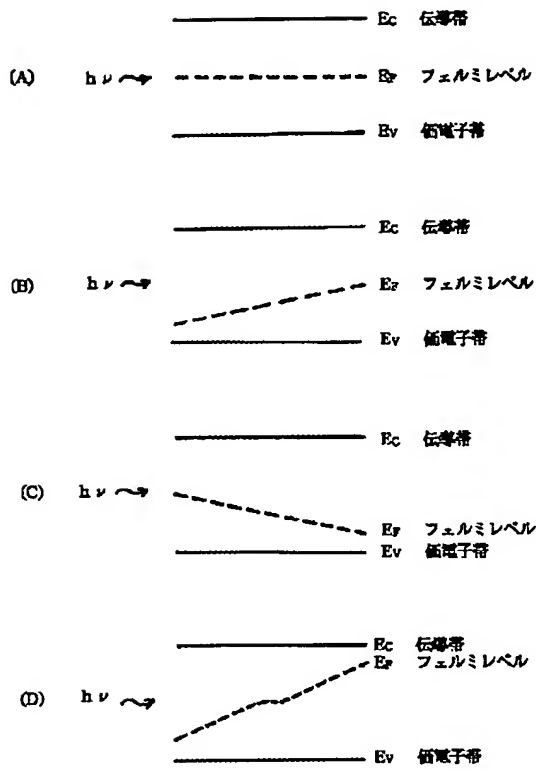
【図24】



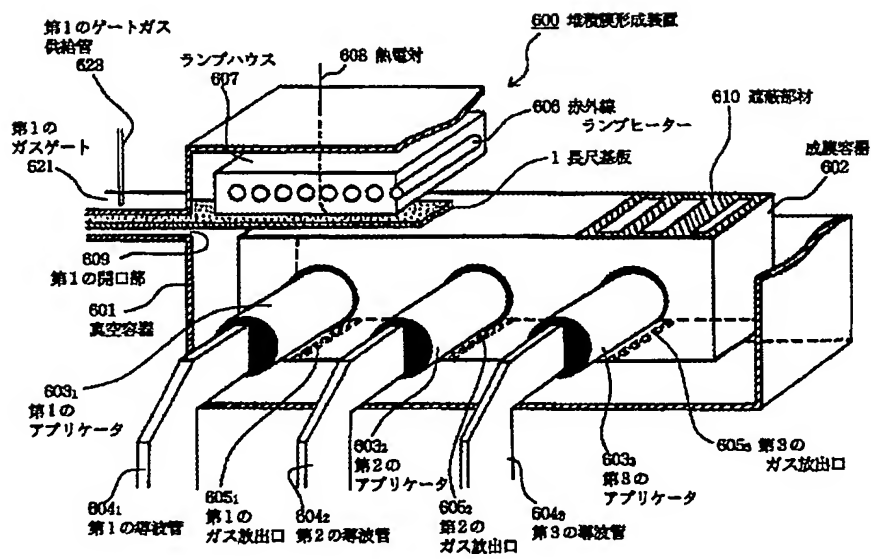
【図29】



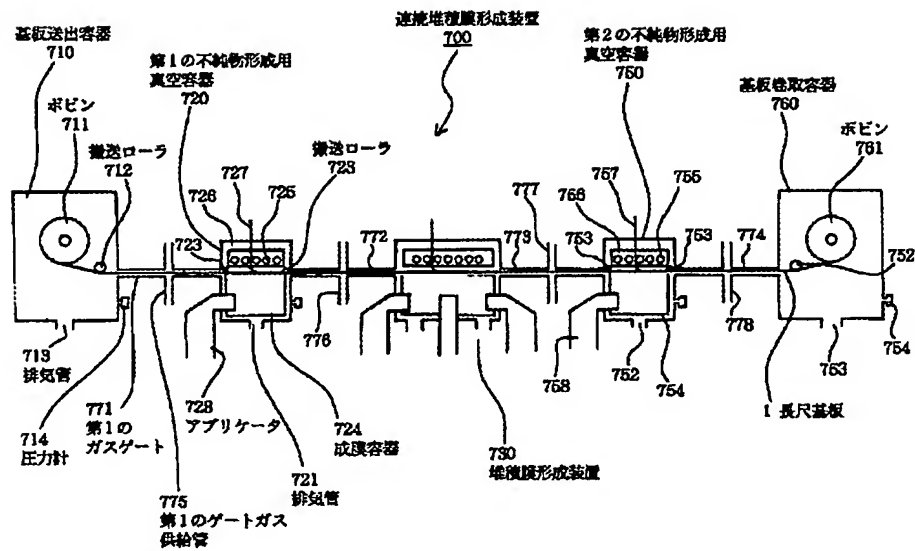
【図20】



【図25】



【図26】



フロントページの続き

(72)発明者 芳里 直
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 金井 正博
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

